

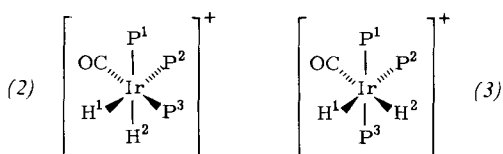
Die Lagen der schweren Atome sind mit der Anwesenheit von drei Hydridobrücken und somit auch mit penta-kordiniertem Rhodium(I) in Einklang. Wie die Unterschiede der Bindungswinkel P—Rh—Ir und Rh—Ir—P einerseits und der Bindungslängen Rh—P und Ir—P andererseits zeigen, ist die Rh(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>Ir-Einheit im Kristall nicht symmetrisch.

Die Anwesenheit von Hydrido-Liganden geht aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (1) hervor, das ein komplexes Multipllett mit Zentrum bei δ = -12 zeigt (Tabelle 1). Bei selektiver Entkopplung von P1, P2 und P3 vereinfacht sich das Multipllett zu einem Dublett von Triplets. Die Anzahl der Hydrido-Liganden wurde durch Integration der Hydridregion im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (1) relativ zu derjenigen einer bekannten Menge *trans*-[PtHCl(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bestimmt, die der Lösung zugesetzt worden war. <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum änderten sich durch diesen Zusatz nicht. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-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-<sup>1</sup>H-NMR und 36.43 MHz-<sup>31</sup>P-NMR in [D<sub>6</sub>]Aceton.

(1), <sup>1</sup> H-NMR: δ = -12.0 (m, H <sub>1,2,3</sub> , <sup>1</sup> J(Rh,H <sub>1,2,3</sub> ) = 22 Hz, <sup>2</sup> J(P <sub>4,5</sub> ,H <sub>1,2,3</sub> ) = 10 Hz); <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR: δ = 80.0 (dq, P <sub>4,5</sub> , <sup>1</sup> J(Rh,P <sub>4,5</sub> ) = 178 Hz, <sup>4</sup> J(P <sub>4,5</sub> ,P <sub>1,2,3</sub> ) = 8.3 Hz), -8.5 (dt, P <sub>1,2,3</sub> , <sup>3</sup> J(Rh,P <sub>1,2,3</sub> ) = 6.8 Hz)
(2), <sup>31</sup> P-NMR: δ = -16.7 (P <sub>3</sub> , <sup>2</sup> J(P <sub>1</sub> ,P <sub>3</sub> ) = 22.3 Hz), -27.8 (P <sub>1,2</sub> ); <sup>1</sup> H-NMR: δ = -12.4 (H <sub>1,2</sub> , <sup>2</sup> J(P <sub>3</sub> ,H <sub>1,2</sub> ) = 7.5 Hz)
(3), <sup>31</sup> P-NMR: δ = -9.6 (P <sub>1,3</sub> , <sup>2</sup> J(P <sub>1</sub> ,P <sub>3</sub> ) = 15.4 Hz), -21.7 (P <sub>2</sub> ); <sup>1</sup> H-NMR: δ = -11.3 (H <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J(P <sub>1,3</sub> ,H <sub>2</sub> ) = 17.0 Hz, <sup>2</sup> J(P <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> ) = 17.0 Hz, <sup>2</sup> J(H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub> ) = 4.5 Hz), -12.7 (H <sub>1</sub> , <sup>2</sup> J(P <sub>1,3</sub> ,H <sub>1</sub> ) = 19.3 Hz, <sup>2</sup> J(P <sub>2</sub> ,H <sub>1</sub> ) = 109 Hz)

In den IR-Spektren (Nujol) von (1) und [(diphos)Rh(μ<sub>2</sub>-D)<sub>3</sub>Ir(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] treten die H-M- bzw. D-M-Streck-schwingungen als recht scharfe, intensive Bande bei 1686 (bzw. 1200) cm<sup>-1</sup> und als breite, bei ca. 1800 (bzw. ca. 1300) cm<sup>-1</sup> zentrierte Bande in Erscheinung.



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

Die Isolierung einer mit Komplexen vom Typ [L<sub>2</sub>Rh(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>RhHL<sub>2</sub>] verwandten Spezies ist vermutlich dadurch möglich, daß (1) aufgrund des hexakordinierten 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)][BF<sub>4</sub>] (nbd = Norbornadien) in 40 mL Methanol wird 2 h bei Normaldruck H<sub>2</sub> eingeleitet. Nach Zugabe einer Lösung von 549 mg (1 mmol) *mer*-[IrH<sub>3</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] in 5 mL

Methanol färbt sich die Lösung grün. (1) wird mit Na[BPh<sub>4</sub>] gefällt (Ausbeute 342 mg, 1 mmol) und aus Aceton/Methanol umkristallisiert; Ausbeute 1.1 g (88%).

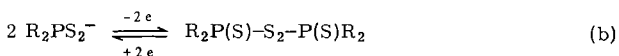
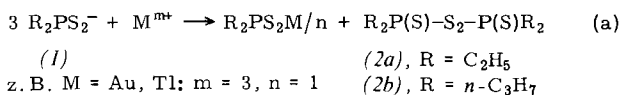
Eingegangen am 27. März 1981 [Z 890]

- [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<sub>1</sub>/c; a = 12.728(5), b = 17.340(5), c = 31.352(6) Å; β = 109.3(3)°; Z = 4. 6120 unabhängige Reflexe (2θ ≤ 42°) wurden mit einem automatischen Diffraktometer mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessen, 4188 davon (I<sub>net</sub> > 3σ(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.

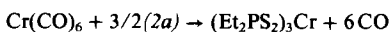
### Synthese von Dithiophosphinatokomplexen mit Bis(diorganothiophosphoryl)disulfanen: Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>-Cluster-dithiophosphinate

Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen, Jürgen Mathow, Beate Meyer, Dietrich Mootz und Hartmut Wunderlich<sup>[\*]</sup>

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<sup>2+</sup> zu R<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>Cu. Intermediär bilden sich hierbei vermutlich Dithiophosphinato-Chelate des höherwertigen Metalls R<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>M/m<sup>[1]</sup>.



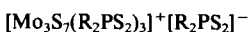
In Umkehrung von Gl. (b) können die Disulfane (2a) und (2b) Metalle auch oxidieren und dabei zu Chelatliganden (1) reduziert werden. So entsteht z. B. beim Erwärmen von (2a) mit Cr(CO)<sub>6</sub> nach



Tris(diethyldithiophosphinato)chrom(III)<sup>[2a]</sup>. Analog reagieren Ni(CO)<sub>4</sub> und Fe(CO)<sub>5</sub> zu (Et<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni<sup>[2b]</sup> bzw. (Et<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Fe<sup>[2b]</sup>, SnCl<sub>2</sub> wird zu (Et<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub><sup>[2c]</sup> oxidiert.

Wir fanden nun, daß sich diese Reaktion der Disulfane (2) zur Synthese von Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>-Clusterchelaten vom Typ (3) und von zweikernigen Wolfram(V)-Komplexen (4) verwenden läßt. Bei der Umsetzung mit den Carbonylkomplexen M(CO)<sub>6</sub> dieser Metalle wirken sie zusätzlich als Schwefelüberträger unter Umwandlung in Monosulfane R<sub>2</sub>P(S)—S—P(S)R<sub>2</sub>.

So entstehen aus Mo(CO)<sub>6</sub> und (2a) oder (2b) die Mo<sup>IV</sup>-Verbindungen (3a) bzw. (3b):

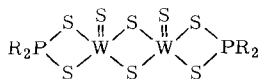


(3a), R = Et, orange-rot, Zers. oberhalb von 260 °C

(3b), R = nPr, 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

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



*Angew. Chem.* 93 (1981) Nr. 11