

gegenüberliegenden basalen Atomen eine Stärkung der apicalen Bindung voraus. Während Molekül 1 von **4** (Abb. 1) bei einem Mittelwert von ca. 162° (C2-Mn1-N1 166.7(3), C3-Mn1-N2 157.0(3)°) diesen Trend erkennen läßt (Mn1-C1_{ap} 1.748(8), Mn1-C2_{ba} 1.777(9), Mn1-C3_{ba} 1.786(8) Å), gilt dies nicht für Molekül 2 (Mittelwert = ca. 163°; Mn2-C1_{ap} 1.775(8), Mn2-C2_{ba} 1.781(8), Mn2-C3_{ba} 1.751(9) Å). Möglicherweise liegen die beiden Winkel noch zu nahe am Grenzbereich von 165° (unbekannt ist außerdem der Einfluß des verdrillten NPN-Chelatteils). Die Si—N_{Ring}-Abstände (Mittelwert 1.71 Å) sind deutlich kürzer^[8] als die Si—N-Abstände in der P—N(SiMe₃)₂-Gruppe (Mittelwert 1.79 Å). Der Vierring sowie die Umgebung der N-Atome sind planar. **4** ist diamagnetisch (Suszeptibilitätsmessung).

Eingegangen am 27. September 1983 [Z 573]

- [1] Siehe z. B. F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 752; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1980, S. 736; P. M. Treichel in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 1.
- [2] T. M. McHugh, A. J. Rest, D. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1803.
- [3] J. D. Atwood, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3380; 98 (1976) 3155, 3160.
- [4] Siehe z. B. a) A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 365; b) M. Elian, R. Hoffmann, *ibid.* 14 (1975) 1058; c) J. K. Burdett, *ibid.* 15 (1976) 212; d) D. A. Pensak, R. J. McKinney, *ibid.* 18 (1979) 3407.
- [5] D. L. Hughes, A. J. L. Pombeiro, C. J. Pickett, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* 248 (1983) C26.
- [6] Die für 2 von uns (O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 136; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 169) ursprünglich angegebene Struktur eines (OC)₄MnBr(RN)₂P(NR₂) ist zu korrigieren. – Arbeitsvorschriften: 2: Eine Suspension von 2.56 g (7 mmol) 1 (O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107(1974) 2123) und 1.92 g (7 mmol) Mn(CO)₅Br in 30 mL wasserfreiem Benzol wird ca. 4 h bei 50°C gerührt, wobei man ca. alle 20 min den Druck für ca. 2 min auf ca. 0.01 bar verringert. Das Reaktionsende läßt sich IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmen. Nach Abziehen des Benzols im Vakuum wird der Rückstand in 17 mL wasserfreiem *n*-Hexan aufgenommen, über Filterflocken filtriert (G3-Fritte) und innerhalb von 5 d langsam auf –85°C gekühlt, wobei kristallines 2 ausfällt. Ausbeute 2.6 g (61%). – 4: Eine Suspension von 500 mg (0.86 mmol) 2 und 113.5 mg (1.12 mmol) ungereinigtem LiOPh (hergestellt aus PhOH + *n*BuLi) in 10 mL wasserfreiem *n*-Hexan wird 1 h bei 50°C gerührt, auf 0°C gekühlt und über Filterflocken filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus heißem Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 365 mg (71%).
- [7] ³¹P(¹H)-NMR (CD₂Cl₂, H₃PO₄ ext.): δ = –1.9 (s) (2), –13.6 (s) (3), 22.8 (s) (4). – IR (*n*-Hexan): νCO: 2028 (s), 1938 (vs), 1935 (vs), 1904 (w) (2); 2085 (s), 2003 (vs), 1990 (vs), 1950 (vs) (3); 2028 (s), 1930 (vs), 1925 (vs), 1895 (w) (4).
- [8] Vgl. dazu W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.

Isolierung einer schwefelreichen binären Quecksilber-Spezies aus einer sulfidhaltigen Lösung: $[\text{Hg}(\text{S}_6)_2]^{2\ominus}$, ein Komplex mit $\text{S}_6^{2\ominus}$ -Liganden

Von Achim Müller*, Jürgen Schimanski und Uwe Schimanski

Die erhöhte Löslichkeit von Schwermetallsulfiden der „H₂S-Gruppe im Trennungsgang der Kationen“ (z. B. von HgS) in alkalischen sulfidhaltigen Lösungen ist von allgemeinem chemischem (mögliche Bildung ungewöhnlicher Thiometallate^[1,2]), aber auch von analytischem sowie mineralogischem Interesse^[3–5]. Die sulfidischen Erze sind

vorwiegend hydrothermal (aus postmagmatischen Fluida) entstanden; es erscheint bemerkenswert, daß die Bildung vieler Erzlagerstätten wegen der sehr kleinen Löslichkeitskonstanten (z. B. von α-HgS, Zinnober) bisher kaum zu erklären ist^[3–5]. Wir konnten nun nachweisen, daß sich definierte neuartige Komplexe von Metallen wie Cu, Ag, Au und Hg in polysulfidischen Lösungen bilden, was in diesem Zusammenhang von Bedeutung sein mag.

Durch Umsetzung von Quecksilber(II)-acetat mit methanolischer Polysulfid-Lösung entsteht in Gegenwart von Tetraethylammoniumiodid orangefarbenes (Et₄N)₂[Hg(S₆)₂] **1**^[6]. Im anionischen Komplex $[\text{Hg}(\text{S}_6)_2]^{2\ominus}$ **1a**, dem ersten homoleptischen Komplex mit zweizähnigen $\text{S}_6^{2\ominus}$ -Liganden, ist das zentrale Hg-Atom verzerrt-tetraedrisch von S-Atomen umgeben (Abbildung 1)^[8]. Der mittlere Hg—S-Abstand ist – wie erwartet – sehr ähnlich dem in β-HgS mit Zinkblende-Struktur (253 pm)^[2].

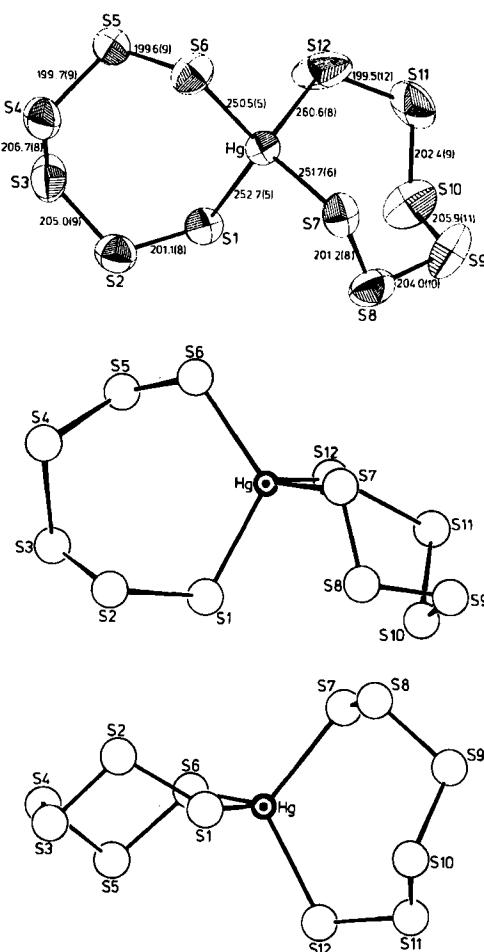


Abb. 1. Struktur des anionischen Komplexes **1a** (drei Projektionen) im Kristall des Tetraethylammoniumsalzes **1** [Raumgruppe P_{2_1}/c , $a = 1283.1(5)$, $b = 1762.9(7)$, $c = 1455.6(5)$ pm, $\beta = 97.42(3)$ °, $Z = 4$; Syntax P_{2_1} , MoKa; $R = 0.086$ für 3593 unabhängige Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$). Bindungswinkel: S1—Hg—S6 117.0(2), S1—Hg—S7 109.2(2), S1—Hg—S12 99.6(2), S6—Hg—S7 109.6(2), S6—Hg—S12 107.4(2), S7—Hg—S12 113.9(2), Hg—S—S (Mittelwert) 108.4, S—S—S (Mittelwert) 108.6°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50593, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Während die beiden $\text{S}_6^{2\ominus}$ -Einheiten in **1a** ähnliche Konformation aufweisen, haben die beiden HgS₆-Heterocyclen eine unterschiedliche Gestalt (vgl. die drei Projektionen in Abb. 1). Die koordinierenden (S1, S6 bzw. S7, S12) sowie die übernächsten S-Atome (S3, S4 bzw. S9, S10) der Hexahydrosulfide liegen jeweils ungefähr in einer Ebene, die

* Prof. Dr. A. Müller, J. Schimanski, U. Schimanski
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

restlichen (S2, S5 bzw. S8, S11) ungefähr 100 pm ober- oder unterhalb davon. Das Hg-Atom befindet sich praktisch in der „Ebene“ {S1, S3, S4, S6}, jedoch deutlich außerhalb (105 pm) der „Ebene“ {S7, S9, S10, S12}.

Die Verbindung 1 lässt sich wegen der geringen Polarität aller Bindungen IR-spektroskopisch nicht gut charakterisieren (mittelstarke Bande bei 495 und schwache bei 458 cm⁻¹). Zum Nachweis sind aber die charakteristischen intensivsten Hauptbanden bei 460 und 196 cm⁻¹ im Festkörper-Raman-Spektrum ($\lambda_e = 647.1$ nm) geeignet (Zuordnung: totalsymmetrische Ring-Atmungs- und Deformations-Schwingung, die beide praktisch im S₆²⁺-Liganden lokalisiert sind). Das Festkörper-Elektronenspektrum (Reflexion; Cellulose-Verreibung) zeigt eine Bande bei 350 nm mit zwei wenig ausgeprägten Schultern bei 285 und 402 nm.

Aufgrund unserer Befunde erscheint es möglich, daß neben Sulfido^[4, 5] auch Polysulfidometallate bei der Bildung von Metallsulfid- und speziell Zinnober-Lagerstätten beteiligt waren. Der Transport von „Metallen zusammen mit Schwefel“^[4] in Form löslicher Spezies könnte so besser erklärt werden.

Eingegangen am 23. September 1983 [Z 569]

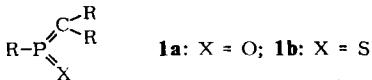
- [1] Die erhöhte Löslichkeit von HgS in wäßrigen Lösungen von Alkalimetallsulfiden ist nach einer Raman-spektroskopischen Untersuchung wahrscheinlich auf die Bildung des linearen anionischen Komplexes $[\text{SHgS}]^{2-}$ zurückzuführen: R. P. J. Corney, J. R. Hall, *Aust. J. Chem.* 19 (1966) 2179.
 - [2] Vgl. C. A. McAuliffe: *The Chemistry of Mercury*, MacMillan Press, London 1977.
 - [3] H. Schröcke, K. L. Weiner: *Mineralogie*, de Gruyter, Berlin 1981; H. J. Rösler: *Lehrbuch der Mineralogie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981.
 - [4] K. B. Krauskopf: *Introduction to Geochemistry*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York 1979; *Naturwissenschaften* 48 (1961) 441.
 - [5] G. Schwarzenbach, M. Widmer, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2613.
 - [6] Arbeitsvorschrift: In 50 mL frisch bereiterter methanolischer Ammoniumpolysulfid-Lösung [7] werden unter Röhren 4 g Et₄NI gelöst. Nach Zugabe von 0.75 g Hg(CH₃COO)₂ wird kurz auf 50°C erwärmt (wobei das zunächst ausgefallene Quecksilbersulfid sich wieder nahezu vollständig auflöst), filtriert, und das braune Filtrat im geschlossenen Gefäß bei 20–25°C aufbewahrt (2–3 d). Es scheiden sich orangefarbene Kristalle von 1 ab, die mehrmals mit Toluol gewaschen werden; Ausbeute 1.2 g.
 - [7] Vgl. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1006.
 - [8] Eine Zusammenstellung von Komplexen mit Polysulfidoliganden findet man bei M. Schmidt, G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 451.

Das erste stabile Methylenoxophosphoran**

Von *Rolf Appel*, Falk Knoch und Holger Kunze*

In den letzten Jahren wurde über zahlreiche Versuche zur Synthese von Methylenoxo- und -thioxophosphoransen 1 berichtet^[1,2]. Mit Ausnahme eines am P-Atom disilylamino-substituierten Methylenthioxophosphorans^[3] waren sie bisher nur als hochreaktive, kurzlebige Zwischenstufen bekannt und durch Absangreaktionen nachweisbar.

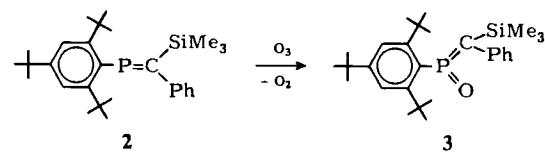
Wie wir jetzt fanden, läßt sich das Phosphaethen 2 mit der sehr voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe am Phosphor^[4] mit Ozon in Toluol bereits bei -78°C geziert



[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. F. Knoch, Dipl.-Chem. H. Kunze
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 26. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen. - 25. Mitteilung: R. Appel, S. Korte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

zum Methylenoxophosphoran 3 oxidieren. Die Umsetzung wurde spektroskopisch verfolgt, da überschüssiges Ozon zu Folgereaktionen führt.



Aus Acetonitril wird **3** als farblose Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum, die Struktur (Abb. 1) durch eine Röntgenbeugungsanalyse^[5] gesichert. Die NMR-Daten^[6] sind mit der Struktur **3** in Einklang.

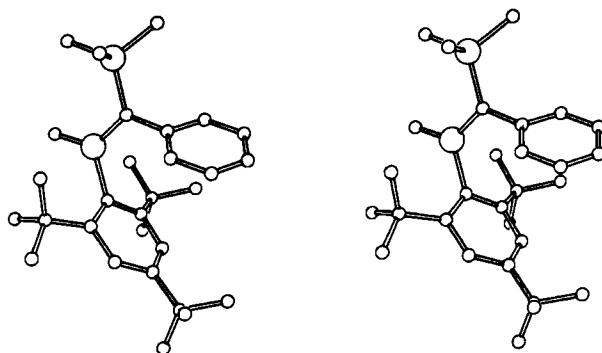


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [5]; Stereobild (ohne H-Atome).

Mit Alkoholen, den sonst gebräuchlichen Absangregentien für diese Spezies, reagiert 3 nur sehr langsam zu Phosphinsäureestern. Einwirkung von Schwefel auf in Triethylamin gelöstes 2 ergibt das entsprechende Methylenthioxophosphoran vom Typ 1b.

Arbeitsvorschrift

Durch eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Lösung von 3.51 g (8 mmol) **2** in 50 mL Toluol wird ein mit einem handelsüblichen Ozongenerator erzeugter O₂/O₃-Strom bis zum quantitativen Umsatz geleitet (³¹P-NMR-Kontrolle). Nach Aufwärmen des Gemisches entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand mit wenig Acetonitril auf und vervollständigt die spontane Kristallisation im Kühlschrank bei -2°C, Ausbeute: 2.11 g (58%), Fp = 93°C.

Eingegangen am 28. September 1983 [Z 576]

- [1] M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 71.
 - [2] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4026.
 - [3] E. Niecke, D. A. Wildbredt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72.
 - [4] R. Appel, U. Kündgen, unveröffentlicht.
 - [5] Molekülstruktur von 3: triklin, $P\bar{1}$, $a = 921.1(4)$, $b = 1046.0(4)$, $c = 1536.4(11)$ pm, $\alpha = 76.24(4)$, $\beta = 83.09(5)$, $\gamma = 86.38(3)$, $V = 1426.4 \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.06$ g/cm 3 , $Z = 2$. Die Struktur wurde nach direkten Methoden (SHELXTL) aus 3731 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis $R = 6.8\%$ ($R_w = 5.5\%$) verfeinert. Geometrie: Winkelsumme am P = 359.7° (fast planar), Winkel zwischen Arylebene und POC-Ebene 80°; Winkel C_{Aryl}PO 121.0, C_{Aryl}PC 113.1, OPC 125.6°; Abstand P=O 145.8(3), P=C 165.7(4), O...C 277 pm (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50591, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [6] Ausgewählte NMR-Parameter: $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (C₆D₆, 32.2 MHz, H₃PO₄ ext.): $\delta = 153.7$ (s); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (C₆D₆, 20.0 MHz, TMS int.): $\delta = 103.8$ (d), $J(\text{P}=\text{C}) = 113.2$ Hz.