

einige Zeit an Luft stabil. Beim Sublimieren tritt teilweise Zersetzung unter $[Tl(C_5H_5)]$ -Bildung auf. Im Massenspektrum (EI) erscheint das M^{\oplus} -Ion in geringer relativer Intensität (m/z 448; 13%), $(M-Tl)^{\oplus}$ bildet den Basispeak. Das 1H -NMR-Spektrum^[5] weist wie bei $[Tl(C_5H_5)]^{[6]}$ keine ^{205}Tl - 1H -Kopplung auf. Im ^{11}B -NMR-Spektrum (C_6D_6 , $\delta = 20.4$) wird eine starke Abschirmung der Boratome wie bei Tripeldecker-Sandwichkomplexen^[7] gefunden.

Die Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigt, daß 2 im Kristall als diskretes Molekül und nicht wie $[Tl(C_5H_5)]$ als polymere Zick-Zack-Kette vorliegt. Die Abstände von Thallium zu Atomen benachbarter Moleküle ($> 3.6 \text{ \AA}$) schließen weitere Wechselwirkungen aus. Das Molekül liegt auf einer Spiegelebene durch Co, Tl, C2 und C6. Die Abstände der Metallatome zu den Ebenen durch die nahezu planaren Ringe (Abweichungen $\leq \pm 0.02 \text{ \AA}$) betragen: $(C_5H_5)-Co$ 1.67 Å, $(C_2B_2C)-Co$ 1.60 Å und $(C_2B_2C)-Tl$ 2.47 Å [(C_2B_2C) : Heterocyclus]. Die Geometrie der $[(C_5H_5)Co(C_2B_2C)]$ -Einheit unterscheidet sich kaum von der in den Tripeldecker-Sandwichkomplexen $[(C_5H_5)Co(C_2B_2C)M(C_5H_5)]$ ($M = Fe, Ni$)^[7] (Abb. 1 und 2).

Das Thalliumatom liegt nicht genau über dem Mittelpunkt des C_3B_2 -Rings, sondern ist um 0.24 Å in Richtung auf C2, dem Ort höchster Ladungsdichte in 1° , verschoben. Im Komplex $[(C_6H_5)_3P-CH_3]^{\oplus}[3,1,2-TlC_2B_2H_{11}]^{0(9)}$ nimmt Thallium eine ähnliche Lage über der C_2B_3 -Öffnung des Carbaborans ein ($Tl-(C_2B_3)$ 2.39 Å, Verschiebung von Tl auf B8 zu: 0.34 Å). Die Borinatderivate $[Tl(C_5H_5BR)]$ ($R = CH_3, C_6H_5$) haben ähnliche Eigenschaften wie $[Tl(C_5H_5)]$, daher wird auch eine ähnliche Struktur erwartet^[10]. Im Vergleich zu den 6e-Liganden $C_5H_5^{\ominus}$ und $C_5H_5BR^{\ominus}$ weist das heterocyclische Anion in 1 $^\circ$ stärkere Acceptorfunktionen auf, die im festen Zustand eine Dissoziation in Ionen verhindern.

Wir betrachten 2 als Cluster, zu dessen Stabilisierung die Gerüstatome Kohlenstoff (3·3e), Bor (2·2e), Cobalt (2e) und Thallium (1e) insgesamt die für siebenatomige *closo*-Systeme^[11] notwendigen 16 Gerüstelektronen beisteuern.

Eingegangen am 28. September,
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1984 [Z 1016]

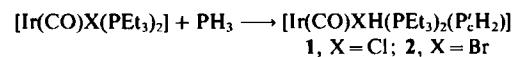
- [1] H. Kurosawa in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 750.
- [2] E. Canadell, O. Eisenstein, J. Rubio, *Organometallics* 3 (1984) 759.
- [3] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 69 (1957) 207; E. O. Fischer, H. P. Hoffmann, *ibid.* 69 (1957) 639.
- [4] U. Ender, Dissertation, Universität Heidelberg 1984; J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadeohl, *Organometallics* 2 (1983) 1666.
- [5] Arbeitsvorschrift für 2: In 30 ml THF werden 300 mg (1.10 mmol) $[Tl(C_5H_5)]$ und 180 mg (0.73 mmol) $1 \cdot H$ 1 h am Rückfluß erhitzt. Von überschüssigem $[Tl(C_5H_5)]$ wird dekantiert, THF abgezogen, in Hexan aufgenommen und durch eine G3-Fritte filtriert. Nach Abziehen von Hexan wird der Rückstand bei $80-90^\circ C/10^{-2}$ Torr sublimiert. 240 mg Rohprodukt liefern nach Umkristallisieren aus Hexan orange-braune Kristalle (200 mg, 61%; $F_p = 145^\circ C$, C,H-Analyse); 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.21$ (s, 5 H), 3.01 (s, 1 H), 1.93 (s, 6 H), 0.92 (s, 6 H).
- [6] H. P. Fritz, F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) 177.
- [7] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadeohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2582.
- [8] 2: P_2/m , $a = 6.781(1)$, $b = 12.289(2)$, $c = 8.400(1) \text{ \AA}$, $\beta = 104.55(1)^\circ$, $V = 677.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; $R = 0.057$ für 1805 beobachtete Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51140, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] H. M. Colquhoun, T. J. Greenough, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 737; *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 2373.
- [10] G. E. Herberich, H. J. Becker, C. Engelke, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) 265.
- [11] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.

Neue Aspekte der Koordinationschemie von Phosphan**

Von E. A. V. Ebsworth* und R. Mayo

Phosphan PH_3 wird allgemein nicht als ein guter Ligand angesehen: Es ist ein schlechter σ -Donor, und die Abwesenheit elektronegativer Liganden macht es wohl zu einem schwachen π -Acceptor. Die meisten Übergangsmetall- PH_3 -Komplexe sind von Elementen der 6. Nebengruppe bekannt^[1]. PH_3 addiert sich nicht oxidativ an $[PtClH(PEt_3)_2]$, stattdessen ersetzt es bei tiefen Temperaturen Chlor^[2] unter Bildung des Komplexkations $[PtH(PEt_3)_2(P'H_3)]^{\oplus}$, das, wenn es erwärmt wird, unter Abgabe von PH_3 das Edukt zurückbildet. Kürzlich haben wir eine reichere Koordinationschemie von PH_3 in Reaktionen mit Ir^I-Substraten gefunden, bei der sowohl Donor-Acceptor-Komplexe gebildet werden als auch eine oxidative Addition stattfindet.

PH_3 wird in Toluol oxidativ an *trans*- $[Ir(CO)X(PEt_3)_2]$ ($X = Br, Cl$) addiert; es entsteht ein PH_2-Ir^{III} -Komplex mit H *trans*-ständig zu X.



Wir haben 2 und die As-Analoga von 1 und 2 (1a bzw. 2a), in denen P' durch As ersetzt ist, isoliert und sie NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) sowie durch ihre Reaktionen charakterisiert. Von 1a und vom $RuCl_2(p\text{-Cymol})$ -Komplex von 2 wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt^[3].

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Parameter.

	$\delta(P)$	$\delta(P')$	$\delta(P'_H)$	$\delta(H_{\alpha})$	$^1J(P'_H)$ [Hz]	$^1J(P'_H)$ [Hz]	T [K]
1 [a]	-13.5	-217.9	—	-18.4	172.4	—	298
1a [a]	-13.7	—	—	-18.4	—	—	298
2 [a]	-16.7	-219.3	—	-17.5	172.8	—	298
2a [a]	-17.5	—	—	-17.5	—	—	298
3 [b, c]	-8.7	-190.3	—	—	ca. 350	—	183
4 [b]	-15.5	-224.6	-168.3	-10.6	177.2	374.0	233
5 [b]	-15.7	-159.0	-173.6	-10.8	431	405	200
6 [a]	-21.3	-218.2	-239.4	-11.1	176	164	298

Standards: 1H -NMR: Me_4Si ; 3P -NMR: 85proz. H_3PO_4 . [a] Toluol. [b] CD_2Cl_2 . [c] $^2J(PP') = 36.9$, $^2J(P'P') = 80.3$ Hz.

In Dichlormethan verläuft die Reaktion zwischen $[Ir(CO)X(PEt_3)_2]$ und PH_3 anders: Bei 180 K zeigt das $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektrum, daß die Reaktion schnell ist. Das erste Produkt ist ein Komplexkation mit zwei PH_3 -Liganden und pentakoordiniertem Ir.



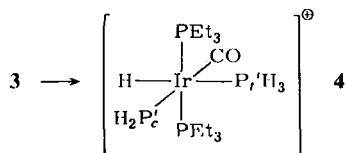
3 bildet sich auch in äquimolaren Lösungen, wobei dann das überschüssige Ir^I-Edukt zurückbleibt. 3 wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen von je zwei äquivalenten PEt_3 - und $P'H_2$ -Gruppen. Laut nicht-protonentkoppeltem Spektrum sind drei H-Atome an P' gebunden, das komplizierte Muster röhrt von der magnetischen Nicht-Äquivalenz her.

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, R. Mayo

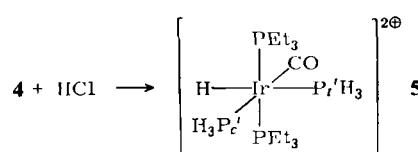
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Stipendium für R. M.) und von Johnson Matthey unterstützt.

lenz der $\text{P}'\text{H}_3$ -Gruppen her. Nach der Analyse des $\text{P}'\text{H}$ -NMR-Spektrums zweiter Ordnung beträgt $^2J(\text{P}'\text{P})$ 80.3 Hz; dieser Wert ist viel zu groß für sechsfach koordiniertes Ir^{III} , aber passend für fünfach koordiniertes Ir^{IV} . 3 enthält kein Halogen, denn die Edukte mit $\text{X}=\text{Cl}$ und $\text{X}=\text{Br}$ liefern das gleiche Kation. Oberhalb 230 K ist 3 instabil; in einer internen oxidativen Addition entsteht ein Ir^{III} -Komplexkation 4 mit einem $\text{P}'\text{H}_3$ - und einem $\text{P}'\text{H}_2$ -Liganden. Die Kopplungskonstante $^2J(\text{P}'\text{IrH})=140.7$ Hz zeigt, daß die $\text{P}'\text{H}_3$ -Gruppe *trans*-ständig zum H-Liganden ist.

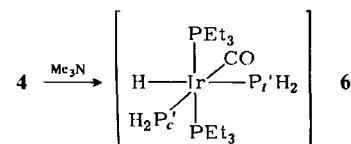


Das Kation 4 kann als Chlorid isoliert und durch sein charakteristisches NMR-Spektrum sowie durch seine Reaktionen mit Lewis-Säuren charakterisiert werden. Die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren zeigen deutlich, daß die Protonen zwischen $\text{P}'\text{H}_2$ und $\text{P}'\text{H}_3$ nicht schnell ausgetauscht werden. Die Kopplungskonstanten $^1J(\text{P}'\text{H})$ bleiben für $\text{P}'\text{H}_2$ und $\text{P}'\text{H}_3$ bis 273 K erhalten, und die P' -Resonanzen bleiben scharf und deutlich getrennt. 4 reagiert mit HCl im Überschuß zum Dikation 5 mit zwei PH_3 -Liganden.



Die Reaktion ist reversibel und die Gleichgewichtslage bei äquimolaren Mengen an HCl temperaturabhängig. Bei 180 K liegen ca. 90% Ir in Form von 5 vor. Die Resonanzen im $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum von 4 und 5 sind scharf, und Protonenkopplung kann bei allen P' -Resonanzen beobachtet werden. Mit steigender Temperatur nehmen die relativen Intensitäten der Resonanzen von 4 zu, und alle P' -Resonanzen werden breiter und verschieben sich. Die Peaks von $\text{P}'\text{H}_2$ in 4 und $\text{P}'\text{H}_3$ in 5 sowie die Peaks von $\text{P}'\text{H}_3$ in 4 und $\text{P}'\text{H}_2$ in 5 bewegen sich aufeinander zu. Im nicht-protonenentkoppelten NMR-Spektrum können die Kopplungskonstanten $^1J(\text{P}'\text{H})$ in den Resonanzen von $\text{P}'\text{H}_3$ in 4 und von $\text{P}'\text{H}_3$ in 5, nicht jedoch in den Resonanzen von $\text{P}'\text{H}_2$ in 4 und $\text{P}'\text{H}_3$ in 5 beobachtet werden. Das beweist, daß die Verbreiterung die Folge des Protonenaustausches zwischen $\text{P}'\text{H}_2$ in 4 und $\text{P}'\text{H}_3$ in 5 ist.

Einen schnellen Protonenaustausch, an dem $\text{P}'\text{H}_3$ von 4 oder $\text{P}'\text{H}_2$ von 5 beteiligt sind, gibt es nicht. Ein Austausch von P' kann nicht stattfinden, da $^2J(\text{PP})$ von 4 und 5 in der Mischung erhalten bleibt; auch freies PH_3 kann keinen Einfluß haben, da in der Lösung welches vorliegt und seine Resonanz scharf bleibt. Wird die Temperatur weiter erhöht, koaleszieren die Resonanzen von $\text{P}'\text{H}_2$ in 4 und $\text{P}'\text{H}_3$ in 5. Bei noch stärkerer Erwärmung verschiebt sich der Peak zum δ -Wert der Resonanz von $\text{P}'\text{H}_2$ in 4. Das demonstriert, daß das Gleichgewicht sich mit steigender Temperatur nach links verschiebt. Ein Grund dafür könnte die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von HCl sein. Oberhalb ca. 260 K zersetzen sich die Komplexe zu $[\text{Ir}(\text{CO})\text{ClH}(\text{PEt}_3)_2(\text{P}'\text{H}_3)]^\oplus$, in dem H *trans*-ständig zur $\text{P}'\text{H}_3$ -Gruppe ist.



Durch Deprotonierung von 4 mit Me_3N erhält man den Komplex 6, der zwei PH_2 -Liganden enthält. 6 wurde NMR-spektroskopisch und durch seine Reaktionen charakterisiert.

Die Leichtigkeit, mit der Cl oder Br aus $[\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) abgespalten wird und das Kation 3 mit pentakoordiniertem Ir^+ entsteht, ist erstaunlich, ebenso wie die Abhängigkeit der Basizität der koordinierten PH_2 -Gruppe von dem Liganden, der *trans* zu ihr steht. Eine koordinierte PH_3 -Gruppe ist normalerweise sauer, der nicht stattfindende Protonenaustausch zwischen $\text{P}'\text{H}_2$ und $\text{P}'\text{H}_3$ in 4 ist unerwartet und demonstriert klar die verminderten Elektronenpaardonor-Eigenschaften von $\text{P}'\text{H}_2$ *trans*-ständig zum CO-Liganden gegenüber $\text{P}'\text{H}_2$ *trans*-ständig zu H.

Eingegangen am 24. September,
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1984 [Z 1004]

- [1] E. O. Fischer, E. Louis, R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* 80 (1968) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 136; F. Klanberg, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3296; E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 147; R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1573; L. J. Guggenberger, U. Klabunde, R. A. Schunn, *ibid.* 12 (1973) 1143.
- [2] E. A. V. Ebsworth, J. M. Edward, F. J. S. Reed, J. D. Whitelock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1161.
- [3] E. A. V. Ebsworth, unveröffentlicht.
- [4] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, S. G. D. Henderson, D. M. Leitch, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1010.

Ein einfaches Notationssystem für Übergangsmetallcluster**

Von Tien-Yau Luh*, Henry N. C. Wong und Brian F. G. Johnson

Die räumliche Anordnung von Metallatomen und Liganden in Metalclustern läßt sich nicht leicht beschreiben^[1]. Wir schlagen hier ein Notationssystem vor, das sich als nützlich erweisen sollte.

Wie zahlreiche Beispiele zeigen, besetzen die Liganden in Clustern die Ecken von regulären oder annähernd regulären Polyedern^[2,3]. Einer von uns hat die Föppl-Notation^[4] benutzt, um Struktur und Fluktuationsverhalten von Carbonylliganden in Clustern zu illustrieren^[2,3]. Dieser Betrachtung liegt die Idee eines Metallpolyeders^[5] zugrunde, das von einem Ligandenpolyeder umhüllt ist. Wir bauten auf dieser Vorstellung eine Notation für Clusterstrukturen auf und formulieren folgende Regeln:

Regel 1: Die Strukturen des Metall- und des Ligandenpolyeders werden nacheinander mit der modifizierten Föppl-Notation (Tabelle 1) benannt. Die beiden Ausdrück-

[*] Dr. T.-Y. Luh, Dr. H. N. C. Wong
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong
Shatin, N. T. (Hongkong)
Dr. B. F. G. Johnson
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

[**] Teilweise vorgetragen auf dem 188th National Meeting der American Chemical Society, Philadelphia, PA, August 1984; Abstr. INOR 99.