

einige Zeit an Luft stabil. Beim Sublimieren tritt teilweise Zersetzung unter $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ -Bildung auf. Im Massenspektrum (EI) erscheint das M^+ -Ion in geringer relativer Intensität (m/z 448; 13%), $(M - \text{Ti})^+$ bildet den Basispeak. Das ^1H -NMR-Spektrum^[5] weist wie bei $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ^[6] keine ^{205}Ti - ^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 $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ 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, Ti, C2 und C6. Die Abstände der Metallatome zu den Ebenen durch die nahezu planaren Ringe (Abweichungen $\leq \pm 0.02 \text{ \AA}$) betragen: $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{-Co}$ 1.67 \AA , $(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{-Co}$ 1.60 \AA und $(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{-Ti}$ 2.47 \AA [$(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$: Heterocyclus]. Die Geometrie der $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})]$ -Einheit unterscheidet sich kaum von der in den Tripeldecker-Sandwichkomplexen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$)^[7] (Abb. 1 und 2).

Das Thalliumatom liegt nicht genau über dem Mittelpunkt des C_3B_2 -Rings, sondern ist um 0.24 \AA in Richtung auf C2, dem Ort höchster Ladungsdichte in 1° , verschoben. Im Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_3]^\oplus[3,1,2\text{-TiC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^\ominus$ nimmt Thallium eine ähnliche Lage über der C_2B_3 -Öffnung des Carbaborans ein ($\text{Ti}-(\text{C}_2\text{B}_3)$ 2.39 \AA , Verschiebung von Ti auf B8 zu: 0.34 \AA). Die Borininatderivate $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) haben ähnliche Eigenschaften wie $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, daher wird auch eine ähnliche Struktur erwartet^[10]. Im Vergleich zu den 6e-Liganden $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}^\ominus$ weist das heterocyclische Anion in 1° 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]

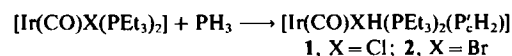
- [1] H. Kurosawa in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 750.
- [2] E. Canadell, O. Eisenstein, J. Rubio, *Organometallics* 3 (1984) 759.
- [3] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 69 (1957) 207; E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *ibid.* 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. Wadepohl, *Organometallics* 2 (1983) 1666.
- [5] Arbeitsvorschrift für 2: In 30 ml. THF werden 300 mg (1.10 mmol) $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ und 180 mg (0.73 mmol) $1 \cdot \text{H}$ 1 h am Rückfluß erhitzt. Von überschüssigem $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ wird dekantiert, THF abgezogen, in Hexan aufgenommen und durch eine G3-Fritte filtriert. Nach Abziehen von Hexan wird der Rückstand bei 80–90°C/10⁻² Torr sublimiert. 240 mg Rohprodukt liefern nach Umkristallisieren aus Hexan orange-braune Kristalle (200 mg, 61%; $\text{Fp} = 145^\circ\text{C}$; C, H-Analyse); ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.21$ (s, 5H), 3.01 (s, 1H), 1.93 (s, 6H), 0.92 (s, 6H).
- [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. Peblar, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, 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 (Stoeckweirsdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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. Greenhough, 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 $[\text{PtClH}(\text{PEt}_3)_2]$, stattdessen ersetzt es bei tiefen Temperaturen Chlor^[2] unter Bildung des Komplexkations $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_2(\text{P}'\text{H}_3)]^\oplus$, 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 $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) addiert; es entsteht ein $\text{PH}_2\text{-Ir}^{\text{III}}$ -Komplex mit H *trans*-ständig zu X.



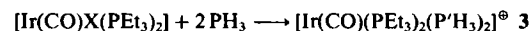
Wir haben 2 und die As-Analoga von 1 und 2 (1a bzw. 2a), in denen P' durch As ersetzt ist, isoliert und sie NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) sowie durch ihre Reaktionen charakterisiert. Von 1a und vom $\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})$ -Komplex von 2 wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt^[3].

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Parameter.

	$\delta(\text{P})$	$\delta(\text{P}')$	$\delta(\text{H}_c)$	$^1\text{J}(\text{P}'\text{H})$ [Hz]	$^1\text{J}(\text{P}\text{H})$ [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
5 [b]	-15.7	-159.0	-173.6	-10.8	431	200
6 [a]	-21.3	-218.2	-239.4	-11.1	176	164

Standards: ^1H -NMR: Me_4Si ; ^{31}P -NMR: 85proz. H_3PO_4 . [a] Toluol. [b] CD_2Cl_2 . [c] $^2\text{J}(\text{PP}') = 36.9$, $^2\text{J}(\text{P}'\text{P}) = 80.3 \text{ Hz}$.

In Dichlormethan verläuft die Reaktion zwischen $[\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PEt}_3)_2]$ und PH_3 anders: Bei 180 K zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, daß die Reaktion schnell ist. Das erste Produkt ist ein Komplexkation mit zwei PH_3 -Liganden und pentakoordiniertem Ir.

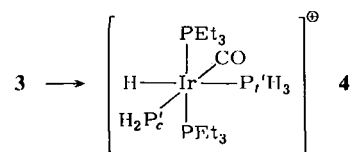


3 bildet sich auch in äquimolaren Lösungen, wobei dann das überschüssige Ir^{I} -Edukt zurückbleibt. 3 wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen von je zwei äquivalenten PEt_3 - und $\text{P}'\text{H}_3$ -Gruppen. Laut nicht-protonentkoppeltem Spektrum sind drei H-Atome an P' gebunden, das komplizierte Muster rührt von der magnetischen Nicht-Äquiva-

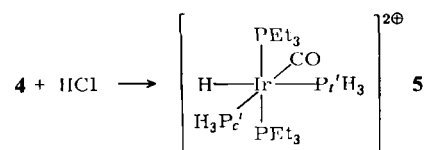
* Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, R. Mayo
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

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

lenz der $P'H_3$ -Gruppen her. Nach der Analyse des $P'H$ -NMR-Spektrums zweiter Ordnung beträgt $^2J(P'P')$ 80.3 Hz; dieser Wert ist viel zu groß für sechsfach koordiniertes Ir^{III} , aber passend für fünffach koordiniertes Ir^{II} . **3** enthält kein Halogen, denn die Edukte mit $X=Cl$ und $X=Br$ liefern das gleiche Kation. Es entwickelt sich kein nicht-kondensierbares Gas. Oberhalb 230 K ist **3** instabil; in einer internen oxidativen Addition entsteht ein Ir^{III} -Komplexkation **4** mit einem $P'H_3$ - und einem $P'H_2$ -Liganden. Die Kopplungskonstante $^2J(P'IrH)=140.7$ Hz zeigt, daß die $P'H_3$ -Gruppe *trans*-ständig zum H-Liganden ist.

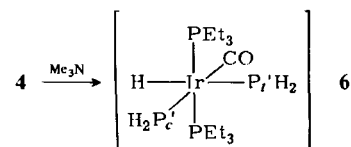


Das Kation **4** kann als Chlorid isoliert und durch sein charakteristisches NMR-Spektrum sowie durch seine Reaktionen mit Lewis-Säuren charakterisiert werden. Die ^{31}P - und 1H -NMR-Spektren zeigen deutlich, daß die Protonen zwischen $P'H_2$ und $P'H_3$ nicht schnell ausgetauscht werden. Die Kopplungskonstanten $^1J(P'H)$ bleiben für $P'H_2$ und $P'H_3$ 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 $^{31}P\{^1H\}$ -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 P'_cH_2 in **4** und P'_cH_3 in **5** sowie die Peaks von P'_iH_3 in **4** und P'_iH_3 in **5** bewegen sich aufeinander zu. Im nicht-protonenentkoppelten NMR-Spektrum können die Kopplungskonstanten $^1J(P'H)$ in den Resonanzen von P'_iH_3 in **4** und von P'_iH_3 in **5**, nicht jedoch in den Resonanzen von P'_cH_2 in **4** und P'_cH_3 in **5** beobachtet werden. Das beweist, daß die Verbreiterung die Folge des Protonenaustausches zwischen $P'H_2$ in **4** und P'_cH_3 in **5** ist.

Einen schnellen Protonenaustausch, an dem P'_iH_3 von **4** oder P'_iH_3 von **5** beteiligt sind, gibt es nicht. Ein Austausch von P' kann nicht stattfinden, da $^2J(P'P')$ 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 P'_cH_2 in **4** und P'_iH_3 in **5**. Bei noch stärkerer Erwärmung verschiebt sich der Peak zum δ -Wert der Resonanz von P'_cH_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 $[Ir(CO)ClH(PEt_3)_2(P'H_3)]^{\oplus}$, in dem H *trans*-ständig zur $P'H_3$ -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 $[Ir(CO)X(PEt_3)_2]$ ($X=Cl, Br$) abgespalten wird und das Kation **3** mit pentakoordiniertem Ir^I 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 $P'H_2$ und $P'H_3$ in **4** ist unerwartet und demonstriert klar die verminderten Elektronenpaardonor-Eigenschaften von $P'H_2$ *trans*-ständig zum CO-Liganden gegenüber $P'H_2$ *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 Metallclustern 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.