

Die Cluster **2–4** werden auf unterschiedliche Weise gebildet: Während sich **2** und **3** durch schrittweise CO-Substitution der Carbonyleisenkomplexe durch die beiden μ -S-Brücken in **1** aufbauen lassen, erfordert die Umwandlung

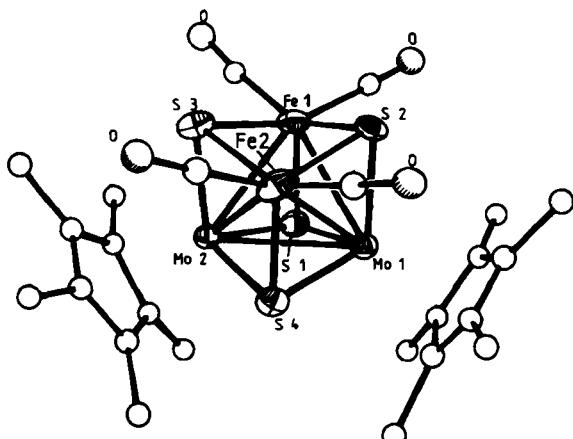


Abb. 3. Molekülstruktur von **4** (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo2 2.761(1), Mo1–Fe1 2.832(4), Mo1–Fe2 2.792(3), Mo1–S1 2.357(2), Mo1–S2 2.333(2), Mo1–S4 2.320(2), Mo2–Fe1 2.813(3), Mo2–Fe2 2.815(4), Mo2–S1 2.342(2), Mo2–S3 2.282(2), Mo2–S4 2.303(2), Fe1–S1 2.214(3), Fe1–S2 2.271(5), Fe1–S3 2.330(4), Fe1–Fe2 3.334, Mo2–Mo1–Fe1 60.4(1), Mo2–Mo1–Fe2 60.9(1), Fe1–Mo1–Fe2 72.7(1).

lung des η^2 -S₂-Liganden in zwei μ_3 -S-Brücken eine Redoxreaktion unter Beteiligung der Carbonyleisen-Verbindungen. Dieses Reaktionsverhalten ist weitgehend konform mit dem des Vanadiumkomplexes **9**, der mit dem Eisenkomplex **10** eine ähnliche Reaktionsfolge ergibt, wobei ein 58e-Cluster mit V₂Fe₂S₄-Kern resultiert^[2b]. Weiteren Untersuchungen vorbehalten bleibt jedoch der außerdentlich milde Carbonyltransfer von Fe₂(CO)₉ auf den η^2 -S₂-Liganden.

Eingegangen am 10. Oktober,
in veränderter Fassung am 26. November 1984 [Z 1035]

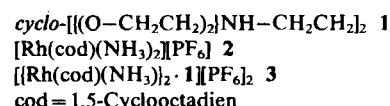
- [1] H. Brunner, H. Kauermann, J. Wachter, *Angew. Chem. 95* (1983) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 549.
- [2] Uns bekannte Beispiele sind a) $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{S}_4]$ (C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc. 104* (1982) 7313); b) $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{V}_2\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_4]$ (T. B. Rauchfuss, T. D. Weatherhill, S. R. Wilson, J. P. Zebrowski, *ibid. 105* (1983) 6508); c) $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{AsS}_3]$ (H. Brunner, H. Kauermann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. 97* (1985) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24* (1985), Nr. 2).
- [3] a) Die blaue Lösung von 295 mg (0.50 mmol) **1** und 240 mg (0.66 mmol) Fe₂(CO)₉ in 100 mL THF wird 17 h bei Raumtemperatur gerüttelt. Säulenchromatographische Trennung der grünbraunen Mischung (SiO₂, Toluol/Pentan 2:1) liefert der Reihe nach grünes **4**, braunes **3** und braunes **2** in Ausbeuten von 33, 11 bzw. 21%. Die photolytische Umsetzung mit Fe₂(CO)₉ (THF, Hg-Lampe 125 W) liefert **4** in 10 und **3** in 38% Ausbeute. Alle Verbindungen lassen sich aus CH₂Cl₂ umkristallisieren. – b) IR (KBr, [cm⁻¹]): **2**: $\nu(\text{CO}) = 1918, 1855$; **3**: $\nu(\text{CO}) = 1937$ (vs), 1883 (s), 1872 (s) (CH₂Cl₂ 1943, 1879), $\nu(\text{S}_2\text{C}=\text{O}) = 1734$ (s); **4**: 1995 (s), 1962 (vs), 1934 (s). ¹H-NMR (δ (CH₃), CDCl₃): **2**: 1.89; **3**: 1.80; **4**: 1.80.
- [4] Die Strukturen von **2–4** wurden an einem Syntax-Diffraktometer bestimmt (Mo κ), $3 \leq 2.8 \leq 60^\circ$, Patterson- (Mo, Fe, S) und Fourier-Methoden: **2**: P_{2_1}/n , $a = 11.476(3)$, $b = 15.259(4)$, $c = 15.589(4)$ Å, $\beta = 107.39(2)^\circ$, $V = 2605.05$ Å³, $Z = 4$, 4854 beobachtete Reflexe, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 0.026$. **3**: P_{2_1}/c , $a = 11.540(5)$, $b = 15.235(5)$, $c = 15.303(7)$ Å, $\beta = 99.14(4)^\circ$, $V = 2656.29$ Å³, $Z = 4$, 5.877 Reflexe, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 0.028$. **4**: C_c , $a = 21.338(5)$, $b = 8.795(2)$, $c = 20.431(4)$ Å, $\beta = 130.75(1)^\circ$, $V = 2904.68$ Å³, $Z = 4$, 3319 beobachtete Reflexe, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 0.025$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51103, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [5] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics 1* (1982) 1107.
- [6] M. D. Curtis, P. D. Williams, *Inorg. Chem. 22* (1983) 2661.
- [7] B. Cowans, J. Noordik, M. Rakowski DuBois, *Organometallics 2* (1983) 931.
- [8] IR (KBr, [cm⁻¹]): $\nu(\text{CO}) = 2000, 1975, 1932, 1883, 1870$; ¹H-NMR (δ (CH₃), CDCl₃): 1.88.

Diamminbis(1,5-cyclooctadien)(μ -1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan- N^7,N^{16})dirhodium-bis(hexafluorophosphat): Ein Makrocyclus als Ligand der ersten und zugleich der zweiten Koordinationssphäre**

Von Howard M. Colquhoun, Simon M. Doughty, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Wir haben bereits mehrfach^[1] beobachtet, daß Übergangsmetallkomplexe in der zweiten Koordinationssphäre^[2] Kronenether anlagern. Auch die Komplexierung von Übergangsmetallen in der ersten Koordinationssphäre durch stickstoffhaltige makrocyclische Polyether^[3] ist in vielen Fällen nachgewiesen worden. Wir fanden nun einen Rhodiumkomplex, bei dem der Makrocyclus 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan **1**^[4] als Ligand der ersten und zugleich der zweiten Koordinationssphäre fungiert.



Die Titelverbindung **3**^[5] haben wir zufällig erhalten, als wir (vergeblich) versuchten, ein kristallines Addukt der Ausgangsstoffe **1** und **2**^[6] zu isolieren. Laut Elementaranalyse war ein kovalenter 2:1-Komplex unter Verlust von 2 NH₃ entstanden^[7]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] bestätigte nicht nur die Zusammensetzung des Komplexes **3**, sondern zeigte auch interessante Einzelheiten der Koordination (Abb. 1). Der Komplex **3** enthält ein kristallographisches Symmetriezentrum in der Mitte des 18gliedrigen Ringes^[9]. Trotz der freien Drehbarkeit der N(1)-Rh-Bindung befinden sich die Amminliganden [N(2)] direkt über und unter dem Makrocyclus. Das erwartete Koordinations-tetraeder um N(1) ist beträchtlich abgeflacht, so daß die Amminliganden näher an den Makrocyclus rücken können. Die resultierenden N(2)···O-Abstände sind jedoch trotzdem recht lang; nur N(2)···O(4) (3.22 Å) liegt innerhalb des Längenbereiches von Wasserstoffbrücken. In diesem Fall besteht der Kontakt zu einem O-Atom [O(4)] an der weiter entfernten Seite des Makrocyclus, d. h. es handelt sich um eine „Nestbildung“^[10] wie bei $[(\text{Ph}_3\text{PMe}_2)_2\text{Krone-6}]\text{PF}_6$ ^[11]. Der Abstand H_b···O(4) beträgt 2.41 Å, der Winkel N(2)–H_b···O(4) 142°. Die Abstände H_b···O(7) und H_c···O(4') betragen 2.60 bzw.

[*] Dr. J. F. Stoddart, S. M. Doughty
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)

Dr. H. M. Colquhoun
New Science Group, Imperial Chemical Industries PLC
The Heath, Runcorn WA7 4QE (England)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council in the United Kingdom unterstützt.

2.59 Å. Die entsprechenden N(2)···O-Abstände sind in der Legende zu Abbildung 1 angegeben^[12].

Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel^[13], daß ein stickstoffhaltiger Kronenether gegenüber einem Über-

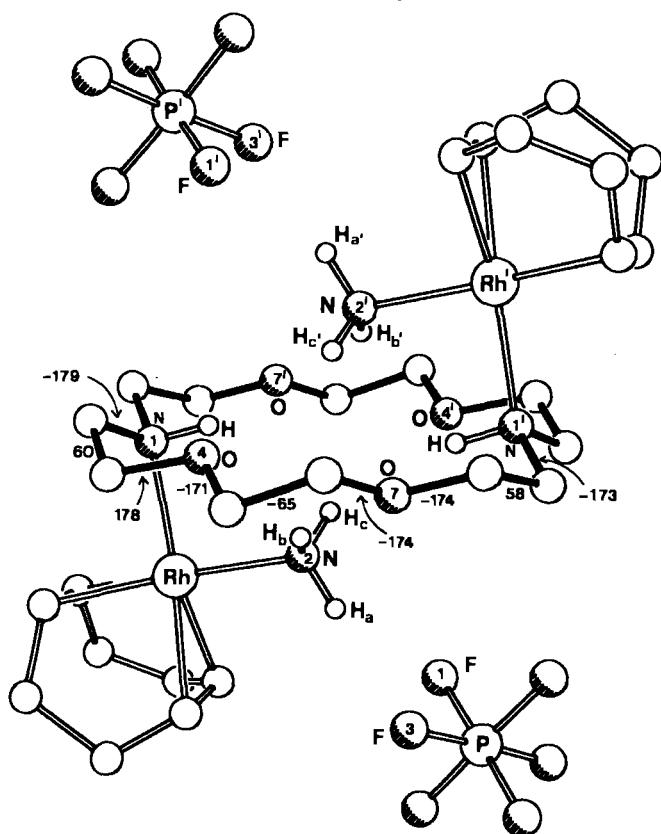


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. **3** ist monoklin, $a = 11.445(3)$, $b = 11.329(3)$, $c = 15.192(3)$ Å, $\beta = 90.45(2)^\circ$, $V = 1970$ Å 3 , Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.71$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{CuK}\alpha} = 86$ cm $^{-1}$, 2213 unabhängige Reflexe mit $||F_0|| > 3\sigma(||F_0||)$, $R \leq 55^\circ$, $R = 0.101$. Torsionswinkel [°] am 18gliedrigen Ring sind neben den Bindungen angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh-N(1) 2.17(1), Rh-N(2) 2.14(1). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Rh-N(1)-C(2) 117(1), Rh-N(1)-C(9') 116(1), C(2)-N(1)-C(9') 111(1). Kontaktabstände zwischen N(2) und O(4), O(4'), O(7), O(7'), F(1), F(3): 3.22, 3.50, 3.45, 3.45, 3.22, 3.13 Å. Abstand zwischen N(2) und der mittleren Ebene durch die Ring-Heteroatome: 1.92 Å. Abstand N(2)···N(2'): 3.97 Å. Die PF_6^- -Ionen haben zwei Orientierungen (geschätzte Anteile 0.65 und 0.35). Es ist nur die überwiegende Orientierung dargestellt.

gangsmetall als Ligand in der ersten und zugleich in der zweiten Koordinationssphäre fungiert. Es sollten sich viele Verbindungen herstellen lassen^[14], auch Polymere, in denen Übergangsmetallkomplexe kovalent mit „Aza-kronenethern“ verbunden sind.

Eingegangen am 7. November 1984 [Z 1062]

- [1] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 612; H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1981, 847, 849, 851; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1426; H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1051; H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 607; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 235; D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 96 (1984) 804 bzw. 23 (1984) 821.
- [2] A. Werner: *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1913; J. Bjerrum, *Adv. Chem. Ser.* 62 (1967) 178.
- [3] Zwei neuere Beispiele siehe J.-P. Lecomte, J.-M. Lehn, D. Parker, J. Guilheim, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 296; P. K. Coughlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2328.
- [4] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* 29 (1973) 1647.
- [5] Experimentelles: **3**: 27.3 mg (0.07 mmol) **2** wurden in CH_2Cl_2 gelöst, das 18.4 mg (0.07 mmol) **1** enthielt. Für die Röntgen-Strukturanalyse ge-

eignete gelbe Prismen wurden durch Dampfdiffusion mit Et_2O erhalten (P. G. Jones, *Chem. Br.* 17 (1981) 222). Nach 48 h wurden die Kristalle abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 20 mg (42%), $F_p = 216-219^\circ\text{C}$; IR (Nujol): 3350, 3330, 3290, 3270, 3230, 3190 (alle νNH), 1620, 1610 (beide δNH) cm $^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 1.87$ (8 H, m, CH_{ax} , H_{eq} -cod), 2.46 (8 H, bs, CH_{ax} , H_{eq} -cod), 2.60-3.10 und 3.63-4.05 (32 H, breite Multiplets, OCH_2 , NCH_2 , NH, NH₂), 4.20 (8 H, bs, CH-cod).

- [6] **2**, $F_p = 209-215^\circ\text{C}$, wurde aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ hergestellt (R. B. King, *Organomet. Synth.* 1 (1965) 132).

[7] **1** und **2** reagieren in CD_2Cl_2 nur langsam. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten wird geschlossen, daß primär ein nicht-kovalent gebundenes Addukt entsteht.

- [8] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scan, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator. Empirische Absorptionskorrektur anhand von 360 azimuthalen Messungen. Strukturlösung durch Schweratommethode; anisotrope Verfeinerung. Der Ammin-Wasserstoff wurde in einer ΔF -Karte lokalisiert; die NH₂-Gruppe wurde als starrer Körper verfeinert. Vier komplette Analysen mit verschiedenen Kristallen führten alle zu R -Werten von ca. 0.10. In allen Fällen kamen die relativ hohen R -Werte durch Fehlordnung der PF_6^- -Ionen und durch Fehlordnung im Cyclooctadieneteil zustande. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

[9] Die Konformation des Makrocyclus mit alternierenden (+)- und (-)-gauche-Helicitäten der CC-Bindungen und nach innen weisenden NH-Bindungen ist ähnlich wie in unkomplexiertem **1** (M. Herceg, R. Weiss, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 549).

- [10] D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 43; K. N. Trueblood, C. B. Knobler, D. S. Lawrence, R. V. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1355.

[11] B. L. Allwood, H. M. Colquhoun, J. Crosby, D. A. Pears, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 824.

- [12] Eine gegabelte Wasserstoffbrücke liegt zwischen H_a und $\text{F}(1)$ (2.40 Å) sowie $\text{F}(3)$ (2.23 Å) von PF_6^- (überwiegende Orientierung) vor.

[13] Das beste Analogon ist der makrocyclische Aquakomplex einer Carbonyl(bisphosphinoether)rhomiumverbindung (N. W. Alcock, J. M. Brown, J. C. Jeffrey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 829; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 583). In $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}][\text{PF}_6^-]$ ist das Metall durch das H_2O -Molekül koordiniert, das mit zwei Sauerstoffatomen in der Polyetherkette Wasserstoffbrücken bildet.

- [14] Vgl. mit den Reaktionen zwischen Kronenethern und AlMe_3 (J. L. Atwood, R. D. Priester, R. D. Rogers, L. G. Canada, *J. Inclusion Phenom.* 1 (1983) 61).

1,3,4-Thiazaphosphole**

Von Alfred Schmidpeter*, Konstantin Karaghiosoff, Cornelia Cleve und Dietmar Schomburg

In den letzten 15 Jahren wurde eine Reihe von Heterophospholen dargestellt, die belegen, daß zweifachkoordinierter Phosphor(III) ebenso gut ein Fünfringaren aufbauen kann wie die klassischen Heterocyclenglieder Stickstoff und Schwefel. Die Synthese der Phosphasysteme kann nur ausnahmsweise den Wegen folgen, die zu den analogen Azasystemen führen. So läßt sich auch die gängige Darstellung von 1,3,4-Thiadiazolen wie **8a**^[1] nicht auf die von 1,3,4-Thiazaphospholen **5** übertragen, schon weil die Vorstufen fehlen. Die Darstellung von **5** gelingt jedoch, indem Phosphor als letztes Ringglied einkondensiert wird. Sie sind das erste System, das zugleich S, N und P als

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. K. Karaghiosoff, C. Cleve
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Dr. D. Schomburg
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

[**] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 65. Mitteilung. Zum Teil vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, September 1983, Nizza; vgl. *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 456. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 64. Mitteilung: A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 903.