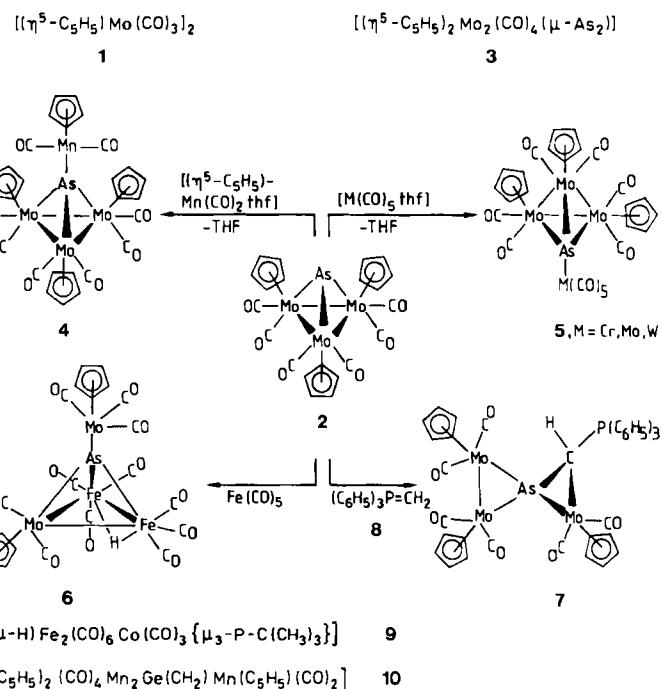


- [1] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenni, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160.
- [2] D. Fenske, J. Hachgenni, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 982.
- [3] M. Schmidt, H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 321 (1963) 276.
- [4] Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3809; E. W. Abel, C. R. Jenkins, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 285; J. R. Dorfman, J.-J. Girerd, E. D. Simhon, T. D. P. Stack, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4407.
- [5] Arbeitsvorschrift: 16 g (0.0245 mol) **1a** werden unter  $N_2$  in 100 mL THF gelöst und tropfenweise mit 4.5 g (0.0252 mol)  $S(SiMe_3)_2$  versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort von blau nach braun, und ein Gemisch von **2** und **3** fällt aus (Ausbeute 6.6–7 g). Nach Zusatz von 100 mL Toluol filtrierte man den Rückstand ab und behandelt mit Toluol/ $C_2H_4Cl_2$ . Dabei gehen etwa 4.1 g **3** in Lösung. (Durch Überschichtung mit Pentan erhält man **3** in schwarzen, langen Nadeln). Kristalle des sehr schwer löslichen **2** bekommt man durch Lösen des Kristallisationsrückstandes in THF/ $C_2H_4Cl_2$ . Nach Überschichten mit Pentan kristallisiert **2** in Form schwarzer Kristalle aus.
- [6] **2** kristallisiert mit vier Molekülen THF pro Formeleinheit. Raumgruppe  $\overline{P}1$ , Gitterkonstanten (180 K):  $a = 1482.9(5)$ ,  $b = 1603.6(5)$ ,  $c = 2631.2(8)$  pm;  $\alpha = 88.42(3)$ ,  $\beta = 84.23(2)$ ,  $\gamma = 76.31(3)$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(Mo_{eq}) = 11.5 \text{ cm}^{-1}$ . Syntax R3,  $2\theta \leq 49^\circ$ , 19960 Reflexe, davon 13200 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Patterson-Methoden, Co, P, S, Cl anisotrop, Ph als starre Gruppe verfeinert ( $C-C = 139.5$  pm).  $R_1 = 0.078$ ,  $R_2 = 0.069$ . – **3**: Kristalle aus Toluol/ $C_2H_4Cl_2$ /Pentan. **3** kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit. Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Gitterkonstanten (180 K):  $\alpha = 1813.7(7)$ ,  $b = 1883.5(7)$ ,  $c = 2896.2(10)$  pm;  $Z = 4$ ,  $\mu(Mo_{eq}) = 13.5 \text{ cm}^{-1}$ . Syntax R3,  $2\theta \leq 50^\circ$ , 10716 Reflexe, davon 8629 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Patterson-Methoden, Co, P, S, Cl anisotrop, C-Atome der Ph-Gruppen isotrop (H berechnet).  $R_1 = 0.063$ ,  $R_2 = 0.059$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **2**, **3**, **4** und **6** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51402, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Wichtige Abstände [pm]: Co–Cl 222–223(0.2), Co–O1 206.2(10), O1–LC1 144(2), O1–LC4 145(2), LC1–LC2 155(2), LC2–LC3 151(3), LC3–LC4 151(3), (LCn und O1: C-Atome bzw. O-Atom des THF-Liganden). Winkel [ $\theta$ ] ( $\pm 0.2^\circ$ ): Cl1–Co7–Cl2 115.0, Cl1–Co7–Cl3 114.2, Cl1–Co7–O1 101.0, Cl2–Co7–Cl3 118.1, Cl2–Co7–O1 104.7, Cl3–Co7–O1 100.3.
- [8] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 322, zit. Lit.: G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *ibid.* 95 (1983) 314 bzw. 22 (1983) 318; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 307.
- [9] L. L. Nelson, F. Yip-Kwailo, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 225 (1982) 309.
- [10] F. A. Cotton, E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 10.
- [11] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5305.
- [12] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 640; *Inorg. Chim. Acta* 64 (1981) L47; *ibid.* 76 (1983) L183.
- [13] V. Albano, P. Chini, V. Scaturin, *J. Organomet. Chem.* 15 (1968) 423.
- [14] V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini, V. Scaturin, *J. Organomet. Chem.* 16 (1969) 461.
- [15] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1744.
- [16] Arbeitsvorschrift: 16.3 g (0.025 mol) **1b** werden unter  $N_2$  in 100 mL THF gelöst und mit 13.4 g (0.075 mol)  $S(SiMe_3)_2$  versetzt. Die Lösung wird rasch dunkelbraun, und ein feinkristalliner Niederschlag fällt aus. Nach Zusatz von 100 mL Toluol filtriert man ab und erhält 6.2 g eines Produktgemisches. Bei Behandlung mit 100 mL THF gehen 1.6 g in Lösung. Der Rückstand besteht aus reinem **4** (66% Ausbeute bezogen auf **1b**). Zur THF-Lösung gibt man 2 g Zn-Pulver und erwärmt 2 h auf etwa 60°C. Nach Filtration überschichtet man das Filtrat mit Heptan. An der Phasengrenzfläche kristallisiert **6** in schwarzen, flächigen Kristallen aus. Kristalle von **4** erhält man durch Umkristallisation aus Toluol/ $C_2H_4Cl_2$ .
- [17] **4** kristallisiert mit einem Molekül  $C_2H_4Cl_2$  pro Formeleinheit. Raumgruppe:  $P2_1/n$ , Gitterkonstanten (180 K):  $a = 1683.5(5)$ ,  $b = 1553.8(3)$ ,  $c = 2116.4(8)$  pm;  $\beta = 95.21^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(Mo_{eq}) = 16.7 \text{ cm}^{-1}$ . Syntax R3,  $2\theta \leq 55^\circ$ , 13716 Reflexe, davon 10889 mit  $I > 2\sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden, alle Atome (außer H) anisotrop verfeinert,  $R_1 = 0.053$ ,  $R_2 = 0.054$  [6].
- [18] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6917.
- [19] **6** kristallisiert aus THF/Pentan mit zwei Molekülen THF (fehlgeordnet) und einem Molekül Pentan. Raumgruppe:  $P2_1/n$ , Gitterkonstanten (180 K):  $a = 1656.8(4)$ ,  $b = 1664.3(4)$ ,  $c = 4917.2(11)$  pm;  $\beta = 94.40(2)^\circ$ ,  $\mu(Mo_{eq}) = 13.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ . Syntax R3,  $2\theta \leq 45^\circ$ , 19189 Reflexe, davon 13528 mit  $I > 2\sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methode, Ni, P, S anisotrop, Ph als starre Gruppe verfeinert ( $C-C = 139.5$  pm).  $R_1 = 0.078$ ,  $R_2 = 0.079$  [6].
- [20] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 31 (1978) L431; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3272.
- [21] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3802.

## Synthese und Struktur des Spiroclusters $[(\eta^5-C_5H_5)_3Mo_3As(CO)_6(CHP(C_6H_5)_3)]^{**}$

Von Klaus Blechschmitt, Thomas Zahn und Manfred L. Ziegler\*

Der Mo-Komplex **1** setzt sich mit elementarem Arsen zu den Clusterverbindungen **2**<sup>[1]</sup> und **3**<sup>[2]</sup> in guten Ausbeuten um. Bei der Untersuchung der Reaktivität von **2** haben wir nun festgestellt, daß die zu erwartenden Addukte wie **4**<sup>[1]</sup> und **5**<sup>[3]</sup> entstehen; es können in **2** mit  $Fe(CO)_5$  jedoch auch Clusterbausteine unter Bildung der Spezies **6**<sup>[4]</sup> ausgetauscht werden. Ungewöhnlich erscheint uns der Zugang zu dem Spirocluster **7** mit dem Wittig-Reagens **8**<sup>[5]</sup>.



Mit **4** und **5** vergleichbare Addukte sind z. B. bei  $AsCo_3$ -Clustern bekannt<sup>[6]</sup>; Ähnliches gilt für den Hydrido-Cluster **6**<sup>[7]</sup>, in dem, wie unter anderem eine Röntgen-Strukturanalyse belegt, zwei  $CpMo(CO)_2$ -Einheiten durch einen  $Fe(H)(CO)_3$ - und einen  $Fe(CO)_3$ -Baustein substituiert sind. In **6** fungiert das As-Atom gegenüber seinen Nachbarn als 5-Elektronendonator. Im vergleichbaren Cluster **9**<sup>[7]</sup> liegen für das Phosphoratom ähnliche Verhältnisse vor.

Überraschend verlief die Umsetzung von **2** mit dem Phosphorylid **8**. Anstelle einer denkbaren 1,2-Addition an eine As–Mo- oder Mo–Mo-Bindung oder einer Übertragung der  $CH_2$ -Gruppe unter Bildung eines  $\mu$ -Methylenkomplexes<sup>[8]</sup> wird der Cluster unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung eines Arsen-Kohlenstoff-Molybdän-Dreiringes geöffnet. Der chirale Spirocluster **7** ist durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten<sup>[5]</sup> sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[9]</sup> zweifelsfrei charakterisiert; **7** kristallisiert als Racemat.

In **7** ist Arsen verzerrt tetraedrisch koordiniert, alle fünf Valenzelektronen des Arsens sind an Bindungen beteiligt.

\* Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. K. Blechschmitt, Dipl.-Chem. T. Zahn  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

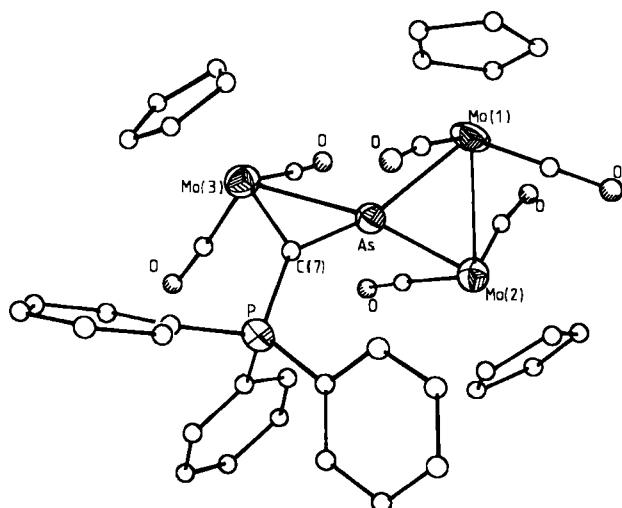


Abb. 1. Struktur von 7 im Kristall:  $P_{21}$ ,  $Z=4$ ,  $a=965.8(5)$ ,  $b=1805.0(9)$ ,  $c=2331.6(7)$  pm,  $\beta=95.30(3)^\circ$ ,  $V=4047.22 \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $R_{\text{aniso}}=0.078$ ,  $R_w=0.062$ . Ausgewählte Bindungsängste [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Mo(1)-Mo(2) 333.2(3), Mo(1)-As 254.4(4), Mo(2)-As 254.2(4), Mo(3)-As 257.3(4), As-C(7) 197(2), Mo(3)-C(7) 229(3), P-C(7) 175(3), Mo-C(=O) 192(3) (Mittelwert), Mo-C(Cp) 236(2) (Mittelwert); Mo(1)-As-Mo(2) 81.9(1), Mo(1)-As-Mo(3) 123.3(2), Mo(2)-As-Mo(3) 144.0(2), Mo(1)-As-C(7) 122.9(7), Mo(2)-As-C(7) 132.7(7), Mo(3)-As-C(7) 58.7(7), Mo(3)-C(7)-As 73.8(7), As-Mo(3)-C(7) 47.5(6), Mo(3)-C(7)-P 127(1), As-C(7)-P 132(1) [9].

Die formalen positiven Ladungen am vierbindigen Arsen und Phosphor werden durch negative Ladungen an zwei  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Einheiten ausgeglichen. Diese müssen auch aufgrund der 18-Elektronenregel gefordert werden, da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Mo-H- und Mo-H-Mo-Bereich keine Signale auftreten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden bei Raumtemperatur drei Signale für die drei  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringe beobachtet. Dies spricht dafür, daß im Festkörper und in Lösung bei Raumtemperatur dieselbe Konfiguration vorliegt.

Im Gegensatz zu ( $\mu_3,\eta^2$ -Methylengermandiyl)tris[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan](Mn-Mn) **10**<sup>[10]</sup> weist das hier beschriebene **7** bis +100°C keine dynamischen Eigenschaften auf ( $^1\text{H-NMR}$ ). Von 60 bis 100°C verbreitert sich eines der Cp-Signale reversibel. Dies wird durch eine Rotation der Phenylringe des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ -Liganden um die P-C-Achsen erklärt. Dadurch wird nur der Cp-Ring an Mo(2) beeinflußt (Abb. 1).

**7** ist als  $\mu_3,\eta^2$ -Methylenarsandiyl-Komplex zu verstehen, d.h. als eines der seltenen Beispiele, bei denen ein Hauptgruppen- und ein Übergangselement durch eine Alkyldiengruppe  $[\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  verbrückt sind<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 18. März,  
in veränderter Fassung am 20. Mai 1985 [Z. 1227]

- [1] K. Blechschmitt, H. Pfisterer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 66.
- [2] **3** ist bekannt: a) P. J. Sullivan, A. L. Reingold, *Organometallics* **1** (1982) 1547; b) I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 438; c) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* **4** (1985) 326.
- [3] **4** und **5** sind durch Elementaranalyse,  $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren charakterisiert.
- [4] Spektroskopische Daten von **6**: IR ( $\nu(\text{CO})$  [cm $^{-1}$ ], KBr): 2044 (s), 2015 (vs), 1965 (vs), 1943 (vs), 1922 (vs), 1905 (s), 1893 (s); FD-MS (Toluol):  $m/z$  817 ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  [90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, Tetramethylsilan (TMS)]:  $\delta=5.87$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.14 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -21.78 (s, 1H);  $F_p=169^\circ\text{C}$ . Von **6** liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor [9].
- [5] Eine salzfreie Lösung von **8** erhalten aus 3 g (8.40 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{Br}$  und NaH im Überschuß (80proz. Suspension in Weiß-

öl)] wurde mit 1.5 g (2.06 mmol) **2** 14 h am Rückfluß gekocht. Anschließend wurden 10 g Silicagel zugegeben und das Lösungsmittel abgedampft. Der feste Rückstand wurde mit 100 mL Ether extrahiert und das eingeengte Filtrat chromatographiert (Silicagel 0.05–0.2, 40–2.5 cm, Hexan). Mit Toluol wurde zunächst wenig **2**, mit Toluol/Ether (1 : 1) das rote **7** eluiert. Ausbeute 40% bezogen auf **2**,  $F_p=163^\circ\text{C}$ , rote Kristalle. Spektroskopische Daten von **7**: IR ( $\nu(\text{CO})$  [cm $^{-1}$ ], KBr): 1946 (s), 1902 (s), 1857 (sh), 1836 (vs), 1817 (s); FD-MS (Toluol)  $m/z$  1001 ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS)  $\delta=7.91$ –7.49 (m, 15H,  $\text{Ph}_3$ ), 5.21 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.91 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.60 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.31 (d, 1H,  $J=3.52$  Hz); korrekte Totalanalyse:  $F_p=163^\circ\text{C}$ .

- [6] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) 105; *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* **4** (1979) 294.
- [7] U. Honrath, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 559.
- [8] R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1049.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **6** und **7** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51271, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthadt, A. Schäfer, R. Hörllein, C. Hecht, E. Voss, R. Serrano, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1543.
- [11] M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 416.

## Phosphor-substituierte Thioformamide und Thioformimidooester: Molekülstruktur und Festkörper- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren\*

Von Klaus Albert, Andreas Bruns, Hans Förster, Wolfgang Hiller und Udo Kunze\*

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie (CP-MAS-NMR-Spektroskopie) wird in den letzten Jahren in zunehmendem Maße zur Strukturaufklärung herangezogen, z.B. um Konformationsunterschiede im festen und gelösten Zustand nachzuweisen<sup>[1,2]</sup>. Besonders wertvoll sind die Aussagen, wenn zusätzlich die Kristallstruktur des Moleküls bekannt ist. Im CP-MAS- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Stickstoffverbindungen (Aminosäuren, Peptiden, Nitroverbindungen, Nitrile) beobachtet man häufig eine asymmetrische Signalaufspaltung der an den Stickstoff gebundenen C-Atome durch Quadrupol-Wechselwirkung, die in Lösung nicht nachweisbar ist. Da die elektrische Quadrupolaufspaltung des  $^{14}\text{N}$ -Isotops ( $I=1$ ) in der gleichen Größenordnung wie die magnetische Wechselwirkung liegt, erfahren die Zeeman-Eigenzustände eine Störung, so daß im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Einkristallen statt des erwarteten Triplets ein unsymmetrisches Dreiliniensignal erscheint<sup>[3]</sup>. In normaler, polykristalliner Materie fallen meist zwei Linien zusammen, und es entsteht ein feldabhängiges, asymmetrisches „Dublett“, dessen Aufspaltung mit dem s-Anteil des Kohlenstoff-Hybridorbitals zunimmt<sup>[4,5]</sup>.

Festkörper- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren einfacher P,N,S-Verbindungen sind unseres Wissens noch nicht publiziert. Wir berichten nun über einige phosphorsubstituierte Thioformamide und die bindungsisomeren Thioformimidoo-

[\*] Prof. Dr. U. Kunze, Dr. A. Bruns, Dr. W. Hiller  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Dr. K. Albert  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Dr. H. Förster  
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH  
Am Silberstreifen, D-7512 Rheinstetten

[\*\*] Phosphinsubstituierte Chelatliganden, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für die Mitarbeit an der Kristallstrukturbestimmung von **3** danken wir H. Jawad und K. Wurst. – 16. Mitteilung: U. Kunze, A. Bruns, *J. Organomet. Chem.* im Druck.