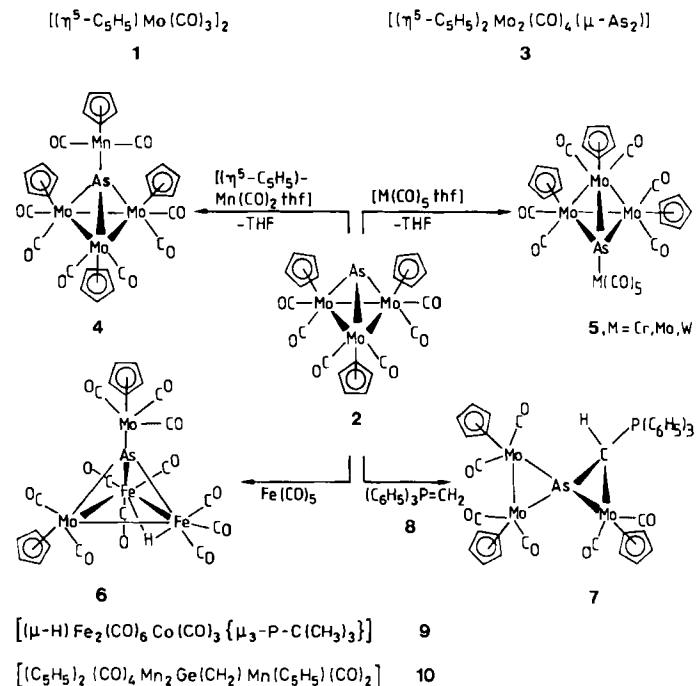


- [1] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160.
- [2] D. Fenske, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 982.
- [3] M. Schmidt, H. Ruf, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 321 (1963) 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<sub>2</sub> in 100 mL THF gelöst und tropfenweise mit 4.5 g (0.0252 mol) S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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 filtriert man den Rückstand ab und behandelt mit Toluol/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. 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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Überschichten mit Pentan kristallisiert **2** in Form schwarzer Kristalle aus.
- [6] **2** kristallisiert mit vier Molekülen THF pro Formeleinheit. Raumgruppe P1̄, Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1482.9(5), *b* = 1603.6(5), *c* = 2631.2(8) pm; *α* = 88.42(3)°, *β* = 84.23(2)°, *γ* = 76.31(3)°, *Z* = 2, *μ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 11.5 cm<sup>-1</sup>. Syntax R3, 2θ ≤ 49°, 19960 Reflexe, davon 13200 mit *I* > 2σ(*I*). Patterson-Methoden, Co, P, S, Cl anisotrop, Ph als starre Gruppe verfeinert (C–C 139.5 pm). *R*<sub>1</sub> = 0.078, *R*<sub>2</sub> = 0.069. – **3**: Kristalle aus Toluol/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan. **3** kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit. Raumgruppe P2<sub>1</sub>/2<sub>1</sub>, Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1813.7(7), *b* = 1883.5(7), *c* = 2896.2(10) pm; *Z* = 4, *μ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 13.5 cm<sup>-1</sup>. Syntax R3, 2θ ≤ 50°, 10716 Reflexe, davon 8629 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*). Patterson-Methoden, Co, P, S, Cl anisotrop, C-Atome der Ph-Gruppen isotrop (H berechnet). *R*<sub>1</sub> = 0.063, *R*<sub>2</sub> = 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 [°] (±0.2°): 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. Scatturin, *J. Organomet. Chem.* 15 (1968) 423.
- [14] V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini, V. Scatturin, *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<sub>2</sub> in 100 mL THF gelöst und mit 13.4 g (0.075 mol) S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.
- [17] **4** kristallisiert mit einem Molekül C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> pro Formeleinheit. Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/n, Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1683.5(5), *b* = 1553.8(3), *c* = 2116.4(8) pm; *β* = 95.21°, *Z* = 4, *μ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 16.7 cm<sup>-1</sup>. Syntax R3, 2θ ≤ 55°, 13716 Reflexe, davon 10889 mit *I* > 2σ(*I*), empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden, alle Atome (außer H) anisotrop verfeinert, *R*<sub>1</sub> = 0.053, *R*<sub>2</sub> = 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<sub>1</sub>/n, Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1656.8(4), *b* = 1664.3(4), *c* = 4917.2(11) pm; *β* = 94.40(2)°, *μ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 13.3 cm<sup>-1</sup>, *Z* = 4. Syntax R3, 2θ ≤ 45°, 19189 Reflexe, davon 13528 mit *I* > 2σ(*I*), empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden, Ni, P, S anisotrop, Ph als starre Gruppe verfeinert (C–C 139.5 pm). *R*<sub>1</sub> = 0.078, *R*<sub>2</sub> = 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 [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>As(CO)<sub>6</sub>[CHP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]]\*\*

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)<sub>5</sub> 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<sub>3</sub>-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)<sub>2</sub>-Einheiten durch einen Fe(H)(CO)<sub>3</sub>- und einen Fe(CO)<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>-Gruppe unter Bildung eines μ-Methylenkomplexes<sup>[8]</sup> wird der Cluster unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung eines Arsen-Kohlenstoff-Molybdän-Dreirings 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.

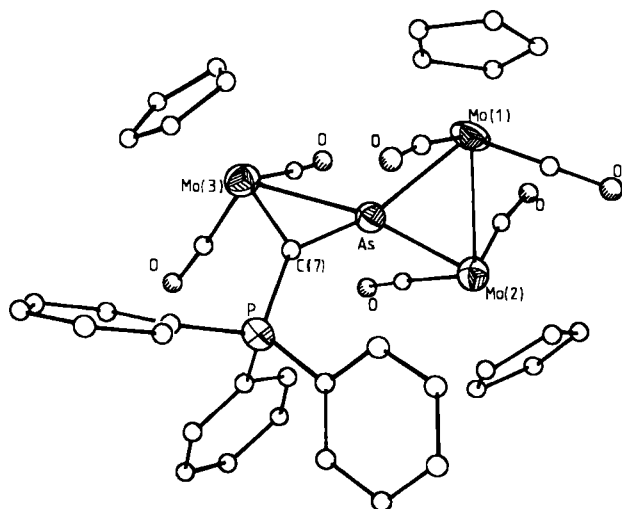


Abb. 1. Struktur von 7 im Kristall:  $P2_1$ ,  $Z=4$ ,  $a=965.8(5)$ ,  $b=1805.0(9)$ ,  $c=2331.6(7)$  pm,  $\beta=95.30(3)^\circ$ ,  $V=4047.22 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $R_{\text{int}}=0.078$ ,  $R_w=0.062$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Mo(1)–Mo(2) 333.2(3), Mo(1)–As 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 Mo(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Einheiten ausgeglichen. Diese müssen auch aufgrund der 18-Elektronenregel gefordert werden, da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im Mo–H- und Mo–H–Mo-Bereich keine Signale auftreten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden bei Raumtemperatur drei Signale für die drei C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe beobachtet. Dies spricht dafür, daß im Festkörper und in Lösung bei Raumtemperatur dieselbe Konfiguration vorliegt.

Im Gegensatz zu ( $\mu_3, \eta^2$ -Methylengermadiyl)tris[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan] ( $Mn-Mn$ ) 10<sup>[10]</sup> weist das hier beschriebene 7 bis +100°C keine dynamischen Eigenschaften auf (<sup>1</sup>H-NMR). Von 60 bis 100°C verbreitert sich eines der Cp-Signale reversibel. Dies wird durch eine Rotation der Phenylringe des (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>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 Alkyldengruppe [CHP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] 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. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* 4 (1985) 326.  
[3] 4 und 5 sind durch Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.  
[4] Spektroskopische Daten von 6: IR ( $\nu(\text{CO})$  [cm<sup>-1</sup>], KBr): 2044 (s), 2015 (vs), 1965 (vs), 1943 (vs), 1922 (vs), 1905 (s), 1893 (s); FD-MS (Toluol):  $m/z$  817 ( $M^+$ ); <sup>1</sup>H-NMR [90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C, Tetramethylsilan (TMS)]:  $\delta=5.87$  (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.14 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), –21.78 (s, 1H); Fp = 169°C. Von 6 liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor [9].  
[5] Eine salzfreie Lösung von 8 [erhalten aus 3 g (8.40 mmol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Br und NaH im Überschuß (80proz. Suspension in Wei-

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 eingeeingte 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, Fp = 163°C, rote Kristalle. Spektroskopische Daten von 7: IR ( $\nu(\text{CO})$  [cm<sup>-1</sup>], KBr): 1946 (s), 1902 (s), 1857 (sh), 1836 (vs), 1817 (s); FD-MS (Toluol)  $m/z$  1001 ( $M^+$ ); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C, TMS)  $\delta=7.91$ –7.49 (m, 15H, Ph<sub>3</sub>), 5.21 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.91 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.60 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2.31 (d, 1H,  $J=3.52$  Hz); korrekte Totalanalyse; Fp = 163°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. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, 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. Luksa, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* 95 (1983) 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 416.

## Phosphor-substituierte Thioformamide und Thioformimidoester: Molekülstruktur und Festkörper-<sup>13</sup>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-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Stickstoffverbindungen (Aminosäuren, Peptiden, Nitroverbindungen, Nitrilen) 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 <sup>14</sup>N-Isotops ( $I=1$ ) in der gleichen Größenordnung wie die magnetische Wechselwirkung liegt, erfahren die Zeeman-Eigenzustände eine Störung, so daß im <sup>13</sup>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-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren einfacher P,N,S-Verbindungen sind unseres Wissens noch nicht publiziert. Wir berichten nun über einige phosphorsubstituierte Thioformamide und die bindungsisomeren Thioformimido-

\* 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.