

der zu Se *cis*-ständigen CO-Gruppen. Der W-Se-Abstand ist in **2b** (267.4(1) pm) länger als in **1a** (263.5(2) und 263.7(2) pm in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen^[1]). Aufgrund der ³J(H,H)-Kopplung im ¹H-NMR-Spektrum von **2a** bei –80 °C ist anzunehmen, daß das Konformer mit der Phenylgruppe in quasiäquatorialer Stellung bevorzugt ist. Bei höheren Temperaturen findet bei **2b** ein Austausch geminaler Protonen statt, wahrscheinlich bedingt durch die pyramidale Inversion des Selen. Bei Raumtemperatur sind die Signale von **3** stark verbreitert, beim Abkühlen auf –80 °C beobachtet man jedoch bei **3c** weder eine zusätzliche Verbreiterung noch eine Aufspaltung der Resonanzen. Da die Barriere für die pyramidale Inversion am Selen bei [(OC)₅W{Se(CH₂SiMe₃)₂}] 58.5 kJ mol^{–1} beträgt^[6], dürfte **3c** in Lösung nur als ein Konformer vorliegen.

Analog **1a** reagieren auch der Chrom-Komplex, [(OC)₅Cr{Se=C(H)Ph}], und die entsprechenden Thio-benzaldehyd-Komplexe von Chrom und Wolfram, [(OC)₅M{S=C(H)Ph}] (M = Cr, W)^[7], mit Dimethylbutadien und Cyclopentadien. Prinzipiell lassen sich die Heterocyclen durch Oxidation des Zentralmetalls mit (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ vom Metall ablösen, wie sich am Beispiel des Diels-Alder-Produkts aus [(OC)₅Cr{S=C(H)Ph}] und Dimethylbutadien zeigen ließ^[8]. Andere im freien Zustand nicht beständige Moleküle des Typs X=Y sollten sich ebenfalls auf dem Umweg über ihre Metallkomplexe zum Bau von Heterocyclen verwenden lassen.

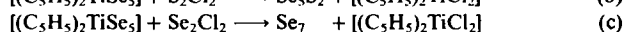
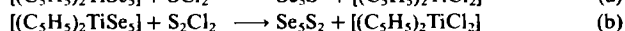
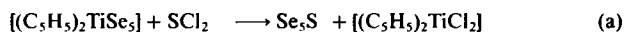
Eingegangen am 1. August,
veränderte Fassung am 12. Oktober 1985 [Z 1410]

- [1] H. Fischer, S. Zeuner, J. Riede, *Angew. Chem.* 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 726.
[2] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1365.
[3] Arbeitsvorschrift: Lösungen von 0.2 mmol **1** und 2 mL Dimethylbutadien bzw. Cyclopentadien in 2 mL Dichlormethan oder Pentan werden bei –30 °C (**1a**) oder Raumtemperatur (**1b**, **1c**) wenige Sekunden (**1a**), 5 min (**1c**) oder 10 h (**1b**) gerührt. Die Lösung verfärbt sich dabei von dunkelblau nach rotorange. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand bei –25 °C mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) an Silicagel chromatographiert und die gelbe Zone eluiert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 53–85%. Fp = 72 °C (**2a**), 145 °C (Zers.) (**2b**), 73 °C (**3a**), 107 °C (**3b**), 86 °C (Zers.) (**3c**).
[4] IR (ν(CO), Hexan): **2a**: 2071 (m), 1979 (w), 1941 (s), 1935 (vs), 1930 (s, sh); **2b**: 2071 (m), 1978 (w), 1940 (vs), 1929 (s); **3a**: 2070 (m), 1977 (w), 1941 (vs), 1933 (m, sh); **3b**: 2071 (m), 1979 (vw), 1946 (s), 1938 (vs), 1929 (m); **3c**: 2071 (m), 1980 (w), 1947 (s), 1939 (vs), 1933 (sh) cm^{–1}. – ¹H-NMR (**2a**, **2b** und **3b** in CD₂Cl₂, **3a** und **3c** in CD₃COCD₃): **2a** (400 MHz, –80 °C): δ = 1.73 (s, CH₃ an C8), 1.84 (s, CH₃ an C9), 2.44 und 2.65 (m, ²J = 17.2 Hz, H_c und H_a an C7), 3.54 und 3.64 (m, ²J = 14.6 Hz, H_a und H_c an C10), 4.07 (dd, ³J = 11.7 und 4.0 Hz, H_a an C6), 7.3 (m, Ph); **2b** (400 MHz, –80 °C): δ = 1.72 (s, CH₃ an C8), 1.88 (s, CH₃ an C9), 2.78 und 3.03 (d, ²J = 15.2 Hz, H_a und H_c an C10), 2.85 und 3.23 (d, ²J = 18.9 Hz, H_a und H_c an C7), 7.1–7.5 (m, 10 H, Ph); **2b** (400 MHz, 27 °C): δ = 1.78 (s, CH₃ an C8), 1.93 (s, CH₃ an C9), 3.1 (m, 4 H, CH₂ von C7 und C10), 7.1–7.5 (m, 10 H, Ph); **3a** (60 MHz, 27 °C): δ = 2.24 (m, *anti*-CH), 2.37 (m, *syn*-CH), 3.42 (m, CH), 4.46 (m, HCSe), 5.04 (m, =CH), 6.55 (m, =CH), 6.65 (m, CPhH), 7.2–7.6 (m, Ph); **3b** (60 MHz, 27 °C): δ = 2.46 (s, *anti*-CH), 2.52 (s, *syn*-CH), 3.83 (m, CH), 4.80 (m, HCSe), 5.62 (m, =CH), 6.45 (dd, ³J = 5.6 und 2.8 Hz, =CH), 7.2–7.8 (m, 10 H, Ph); **3c** (60 MHz, 27 °C): δ = 2.67 (m, CH₃), 4.28 (m, CH), 5.13 (m, HCSe), 5.83 (m, =CH), 6.67 (m, =CH), 7.4 (m, Ph), 7.7 (m, C₆H₄).
[5] **2b**: P₂/c, a = 1345.5(3), b = 1485.2(3), c = 1329.6(3) pm, β = 118.84(1)°, V = 2327 · 10^{–6} pm³, ρ_{ber} = 1.86 g · cm^{–3}, Z = 4, 2857 Reflexe (I > 1.96 σ(I)), R₁ = 0.035 (Syntex P2₁, MoK_α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51586, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orwell, *Progr. Inorg. Chem.* 32 (1984) 1.
[7] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 954.
[8] Über die Herstellung des resultierenden Heterocyclus, 3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2-phenyl-2H-thiopyran, durch Abfangen von thermolytisch erzeugtem Thio-benzaldehyd mit 2,3-Dimethylbutadien wurde kürzlich berichtet: J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* 39 (1983) 1487.

Selenreiche Chalkogenringe Se₅S, Se₅S₂ und Se₇ aus Titanocenpentaselenid**

Von Ralf Steudel*, Maria Papavassiliou,
Eva-Maria Strauss und Risto Laitinen

Während die Synthese schwefelhaltiger Homocyclen und Heterocyclen durch Reaktion von Titanocenpentasulfid mit Nichtmetallchloriden ausführlich untersucht wurde, war über analoge Reaktionen von Titanocenpentaselenid^[1] bisher nichts bekannt. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften der sechs- bzw. siebengliedrigen Ringmoleküle Se₅S bzw. Se₅S₂ und Se₇, die nach den Gleichungen (a) bis (c) gewonnen werden können.



Se₅S wurde aus CS₂ in Form tiefroter, glänzender, hexagonaler Nadeln erhalten^[2], deren Zusammensetzung^[3], Raman-Spektrum^[4a] und Kristallstruktur^[5] das Vorliegen von Thiapentaseleacyclohexan beweisen. Die HPLC-Retentionszeit^[6] liegt erwartungsgemäß zwischen der von Se₄S₂ und Se₆ (Se₄S₂: 2.94, Se₅S: 3.07, Se₆: 3.40 min; Totzeit: 1.40 min; Elutionsmittel: Methanol).

Kristallines Se₅S ist bei 20 °C tagelang beständig; beim Erhitzen wird bei 100 °C eine Änderung der Kristallform beobachtet, die sich im DSC-Diagramm^[7] durch einen Peak (endotherm, Maximum bei 105 °C), gefolgt von einem Peak (exotherm, 110 °C) zeigt. Weitere Peaks bei 160 °C (endotherm) und 165 °C (exotherm) deuten auf Schmelzen und Polymerisation. – In CS₂ zersetzt sich Se₅S bei 20 °C in 5 h weitgehend zu den Heterocyclen Se₇S, Se₆S und Se₅S₃, die durch ihre HPLC-Retentionszeiten^[6] identifiziert wurden. Bei längerem Rühren der Lösung entstehen auch Se₈ und Se₅S₂.

Die Kristall- und Molekülstruktur von Se₅S entspricht vollständig der von S₆^[8] und Se₆^[9], die beide sesselförmige Ringe bilden. Die Atomlagen sind statistisch mit S und Se besetzt. Im Raman-Spektrum macht sich die Symmetrieein-niedrigung von D_{3d} für S₆ und Se₆ auf C_s für Se₅S durch Aufhebung aller Entartungen und des Alternativverbots bemerkbar. Beobachtetes^[4a] und berechnetes^[10a] Schwingungsspektrum stimmen gut überein.

Siebengliedrige Chalkogenringe beanspruchen wegen ihrer ungewöhnlichen Strukturen^[11] und der daraus folgenden hohen Reaktivität^[12] besonderes Interesse. Daher haben wir Se₅S₂ und Se₇ [Gleichung (b) bzw. (c)] synthetisiert.

Se₅S₂ kristallisiert aus CS₂ bei –50 °C in dunkelroten Stäbchen, die im Gegensatz zu S₇^[12] und Se₂S₅^[13] bei 20 °C monatelang beständig sind^[14]. Se₅S₂ zersetzt sich bei 90–100 °C offenbar unter Polymerisation (Farbänderung von rot nach silber), und erst bei 146 °C schmilzt die Substanz. Eine DSC-Untersuchung zeigte eine endotherme Umwandlung bei 70–85 °C, gefolgt von einer exothermen Reaktion (Polymerisation) bei 85–95 °C, sowie einen Schmelzpeak bei 135–150 °C (Heizgeschwindigkeit 5 °C · min^{–1})^[7].

* Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. M. Papavassiliou, Dipl.-Chem. E.-M. Strauss, Dr. R. Laitinen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

** Schwefelverbindungen, 95. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der TU Berlin (MIT-Sondermittel) gefördert. – 94. Mitteilung: [10a].

Das Chromatogramm (HPLC)^[6] einer frisch bereiteten CS₂-Lösung von reinem Se₅S₂ weist einen großen Se₅S₂-Peak und zwei kleine Peaks auf, die aufgrund ihrer Retentionszeiten (2.94 und 4.94 min; Se₅S₂: 3.49 min; Totzeit: 1.4 min) durch Vergleich mit Referenzsubstanzen^[6, 13] den Verbindungen 1,2-Se₄S₂ und 1,2-Se₆S₂ zugeordnet werden können. In 60 min zersetzt sich Se₅S₂ bei 20°C in CS₂ weitgehend nach Gleichung (d), was nach einem früher von uns vorgeschlagenen Mechanismus mit einem hypervalenten Zwischenprodukt^[13] verstanden werden kann. Bei längerer Reaktionszeit entstehen weitere achthgliedrige Selen-schwefelringe.



Se₆S₂ konnte erstmals durch Abkühlen der CS₂-Lösung auf -78°C in Form orangefarbener, balkenförmiger Kristalle zusammen mit restlichem Se₅S₂ isoliert und durch Sortieren unter dem Mikroskop nach Kristallform und -farbe abgetrennt werden. Das Raman-Spektrum von Se₆S₂^[4b] stimmt gut mit dem für das kronenförmige Molekül 1,2-Se₆S₂ berechneten Spektrum^[10b] überein, d.h. es liegt ein achthgliedriger Ring mit benachbarten Selenatomen vor.

Das Raman-Spektrum von Se₅S₂ (Abb. 1) kann nicht mit einer einzelnen Konformation gedeutet werden. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der Spektren zahlreicher Kristallisationen. Vielmehr kann mit einer Argumentation, die der bei der Zuordnung des Raman-Spektrums von Se₂S₅^[13] analog ist, sowie durch Vergleich mit berechneten Wellenzahlen^[10a] gezeigt werden, daß nebeneinander die Isomere A und C (Abb. 2) als Mischkristalle entstehen. Die Isomere B und/oder D, auf die eventuell die sehr schwachen Linien bei 425 und 380 cm⁻¹^[10a] hinweisen, können allenfalls als Spuren vorhanden sein. Das Konzentrationsverhältnis A : C ist um so kleiner, je tiefer die Kristallisationstemperatur ist und beträgt bei -78°C grob geschätzt 1 : 1 (aus den Peakflächen der SeS-Valenzschwingungen). Bei höheren Temperaturen (bis -20°C) entsteht mehr A als C, und oberhalb -10°C wandelt sich C im Kristall teilweise in A um, so daß bei 20°C ein Verhältnis von schätzungsweise 4 : 1 erreicht wird.

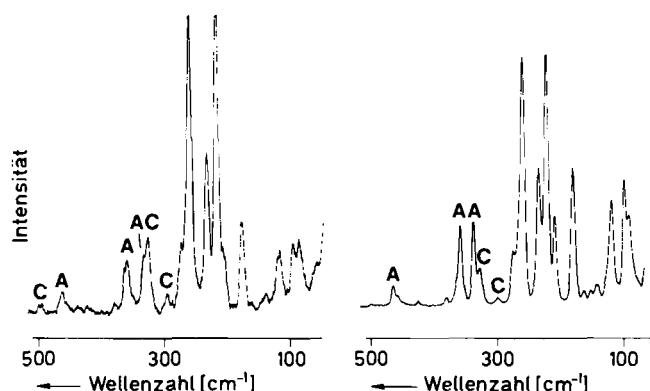


Abb. 1. Links: Raman-Spektrum von Se₅S₂, das bei -50°C aus CS₂ kristallisiert wurde. Rechts: Spektrum der gleichen Probe nach dem Erwärmen auf -10°C; Erwärmen auf höhere Temperaturen (bis 45°C) brachte keine weitere Veränderung im Spektrum. Meßtemperatur: -100°C; Wellenzahlen siehe [4c].

Eine an einem derartigen Kristall bei 20°C ausgeführte Röntgen-Strukturanalyse^[15] bestätigt diese Analyse: Danach sind die Atomlagen 1 und 2 (siehe Abb. 2) zu ca. 75% (±5%), die Lagen 3 und 4 zu ca. 15%, die Lage 6 zu ca. 10% und die Lagen 5 und 7 zu 0% mit Schwefel besetzt.

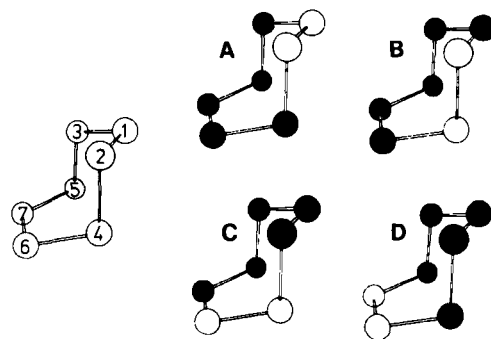


Abb. 2. Numerierung der Atome in Se₅S₂ (links) und Molekülstruktur von vier Isomeren von Se₅S₂.

Wegen dieser Fehlordnung können Bindungslängen und -winkel nicht angegeben werden, jedoch besteht an der Konformation kein Zweifel: Der Vergleich der Torsionswinkel (Tabelle 1) zeigt, daß die Konformation von Se₅S₂ sehr weitgehend der des S₇-Moleküls^[11] entspricht, so daß auch für Se₇ und andere siebengliedrige Chalkogenringe eine Sesselkonformation angenommen werden kann.

Tabelle 1. Äquivalente Torsionswinkel [°] von Se₅S₂ und γ-S₇. Angegeben sind die Atomnummern entsprechend Abbildung 2. Standardabweichungen in Klammern.

	Se ₅ S ₂	γ-S ₇
3-1-2-4	80.1(4)	78
2-1-3-5	78.0(4)	76
1-2-4-6	109.4(3)	109
1-3-5-7	109.0(3)	107
2-4-6-7	81.3(2)	82
3-5-7-6	85.3	84
4-6-7-5	1.5(2)	0.4

cyclo-Se₇ wurde nach Gleichung (c) als dunkelrotes Pulver erhalten^[16], das aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht und durch HPLC^[17] identifiziert wurde. Das Raman-Spektrum^[4d] stimmt mit dem von „orthorhombischem Selen“^[18a] überein, das beim Umkristallisieren von glasartigem Selen aus CS₂ entsteht und für das die Molekülgröße Se₇ aus der Größe der Elementarzelle, die 28 Atome enthält^[18b], abgeleitet worden ist. Eine Röntgen-Strukturanalyse von Se₇ liegt bisher nicht vor. Auch Se₇ ist im Gegensatz zu S₇ bei 20°C tagelang beständig, bei 96°C werden die Kristalle durch Umwandlung in trigonales Selen silbrig glänzend und schmelzen bei 221°C.

Selenschwefelringe mit ausschließlich benachbarten Se-Atomen sind, wie wir gefunden haben, die Hauptbestandteile selenreicher Se-S-Schmelzen (HPLC-Analyse nach dem Abschrecken auf 0°C und Extraktion mit CS₂ bei 20°C). Dazu gehören auch die jetzt erstmals in reiner Form erhaltenen Verbindungen Se₅S, Se₅S₂ und Se₆S₂. Deren Untersuchung kann zum Verständnis der komplizierten Zusammensetzung von flüssigem Selen und dem daraus durch Abschrecken hergestellten amorphen (glasartigen) Selen beitragen.

Eingegangen am 13. August,
ergänzte Fassung am 9. Oktober 1985 [Z 1428]

[1] H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272.

[2] Arbeitsvorschrift: Zu 1.15 g (2 mmol) [Cp₂TiSe₃] in 215 mL wasserfreiem CS₂ wird bei 20°C eine Lösung von 0.13 mL (2 mmol) SCl₂ in 13 mL CS₂ gegeben, worauf ein Gemisch von Se₅S und [Cp₂TiCl₂] ausfällt. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei -78°C gelagert, der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und bei 20°C portionsweise mit 300 mL Trichlormethan und 100 mL Pentan gewaschen. Ausbeute: 0.6 g Se₅S (enthält teilweise noch geringe Mengen Se₆).

- [3] Für diese Verbindung liegen korrekte Analysenwerte vor; für die Selenbestimmungen mit Neutronenaktivierung danken wir Prof. Dr. P. Bräuter und Dipl.-Chem. W. Gatschke (Hahn-Meitner-Institut, Berlin).
- [4] Spektrometer Cary 82, Kryptonlaser (647.1 nm); Wellenzahlen (cm^{-1}), relative Intensitäten vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, Probentemperatur -100°C . a) Se_2S : 351 s, 253 vs, 237 m, 188 w, 154 m, 130 w, 111 m, 108 m, 76/71 m. b) Se_2S_2 : 462 w, 451 vw, 378 w, 360 sh, 354 m, 259 vs, 253 sh, 200 w, 175 w, 164 m, 129 m, 112 s, 92 m, 86 m, 79 m, 55 m, 47 m, 40 w, 30 m, 19 m. c) Se_2S_2 : 499 (C), 468 (A), 460, 361 (A), 340 (A), 330 (C), 302 (C), 279, 263, 238, 224, 212, 182, 165, 147, 126, 121, 102, 95. d) Se_2 : 277 m, 260 sh, 256 vs, 232 m, 222 s, 127 s, 88 m.
- [5] Kristalldaten von Se_2S : R_3 , $a = 1124.3(3)$, $c = 437.4(1)$ pm, $V = 0.4789(2)$ nm³, $Z = 18$, $\rho_{\text{ber}} = 4.44$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 310.0$ cm⁻¹. Syntax P2₁-Diffraktometer, 1314 Reflexe, davon 342 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R = 0.069$, empirische Absorptionskorrektur. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51601, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Zur HPLC-Analyse von Selenchwefelringen siehe R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 719; R. Laitinen, N. Rautenberg, J. Steidel, R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 116.
- [7] Differential-Scanning-Calorimetry; Gerät: Perkin-Elmer DSC 2.
- [8] J. Steidel, J. Pickardt, R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1554.
- [9] Y. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1813.
- [10] a) R. Laitinen, R. Steudel, E.-M. Strauss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1869; b) R. Laitinen, R. Steudel, *J. Mol. Struct.* 68 (1980) 19.
- [11] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, F. Schuster, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1378.
- [12] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 80 (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 632; F. Fehér, D. Kurz, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 1089; R. Steudel, S. Paßlack-Stephan, G. Holdt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 517 (1984) 7.
- [13] R. Steudel, E.-M. Strauss, *Angew. Chem.* 96 (1984) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 362.
- [14] Arbeitsvorschrift: Zu 1.60 g (3 mmol) $[\text{Cp}_2\text{TiSe}_3]$ in 300 mL wasserfreiem CS_2 wird bei 20°C innerhalb von 1 min eine Lösung von 0.24 mL (3 mmol) S_2Cl_2 gelöst in 23 mL CS_2 gegeben, wobei sich die anfangs tiefviolette Lösung aufhellt und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ ausfällt. Innerhalb von 2 min wird filtriert (Glasfritte) und das Filtrat bei -78°C aufgefangen. Nach 24 h wird das auskristallisierte Rohprodukt isoliert, zur Entfernung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ bei 20°C mit Trichlormethan und Pentan gewaschen (Ausbeute 1.1 g) und dreimal aus CS_2 durch Lösen bei 20°C und Kühlen auf -78°C umkristallisiert.
- [15] Röntgen-Strukturanalyse von Se_2S_2 : P2₁/2₁, $a = 1357.4(5)$, $b = 1292.4(8)$, $c = 435.2(1)$ pm, $V = 0.7636(6)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.99$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 261.9$ cm⁻¹. Syntax P2₁-Diffraktometer: 1079 Reflexe, davon 670 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R = 0.058$, $R_w = 0.054$, empirische Absorptionskorrektur [5].
- [16] Arbeitsvorschrift: 575 mg $[\text{Cp}_2\text{TiSe}_3]$ (1 mmol) in 500 mL wasserfreiem CS_2 werden bei 20°C mit 222 mg Se_2Cl_2 (0.97 mmol) in 8 mL CS_2 unter Rühren versetzt, wobei die zuvor tiefviolette Farbe durch das bei der Reaktion gebildete und in Lösung verbleibende $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ nach hellrot umschlägt. Nach 5 min wird der dunkelrote Niederschlag abgesaugt und an der Luft getrocknet; Ausbeute: 400 mg Se_2 (75%).
- [17] Zu HPLC von Selenhomocyclen siehe R. Steudel, E.-M. Strauss, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 28 (1984) 135; *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1085.
- [18] a) K. Nagata, Y. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) 704; b) K. Nagata, H. Tashiro, Y. Miyamoto, *ibid.* 20 (1981) 2265.

Me₃SiNPNSiMe₃³, das Monophosphor-Analogon eines Triazenido-Liganden**

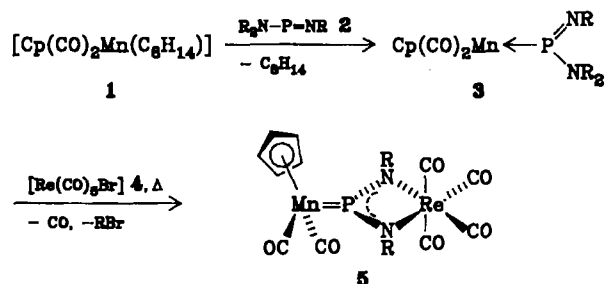
Von Otto J. Scherer*, Ekkehard Franke und Jürgen Kaub

Ersetzt man im Triazenido-Liganden A das zentrale N durch ein P-Atom, dann erhält man das Monophosphor-Analogon B (vgl. dazu das komplexchemisch stabilisierte RPCHPR, $R = 2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ^[1]). Während bei A nur

die beiden endständigen N-Atome zur Koordination (einzähnig, chelatisierend oder μ -verbrückend) herangezogen werden^[2], findet man bei B zusätzlich zum Chelat- den η^1 -P-Koordinationsstyp (B als dreizähniger 6e-Donorligand).



Der *cis*-Cycloocten-Komplex 1 reagiert unter Ligandenaustausch mit dem Amino(imino)phosphan 2 zum Komplex 3, der sich mit dem Rhenium-Komplex 4 zur Spezies 5 umsetzt, in der B als 6e-Donor vorliegt.



Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; R = SiMe₃; C₈H₁₄ = *cis*-Cycloocten

5^[3] bildet gelbe, extrem luftempfindliche (Braunfärbung) Kristalle, die in Hexan wenig, in Benzol, Toluol und CH₂Cl₂ leicht löslich sind. Sein ³¹P{¹H}-NMR-Signal ($\delta = 394.6$) ist gegenüber dem der Vorstufe 3 ($\delta = 312.5$) deutlich tieffeldverschoben^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] belegt die dreizählige Koordination des RNPNR⁻-Liganden (Abb. 1). 5 weist annähernd C_s-Symmetrie auf. Die Umgebung am P- (360°) und den N-Atomen (359° , 360°) ist trigonal-planar. Die Atome Mn, P, N1, N2, Si2, Re, C15 und C17 liegen in einer Ebene. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C₅H₅(centr.), Mn, P und N1, P, N2 beträgt 91° .

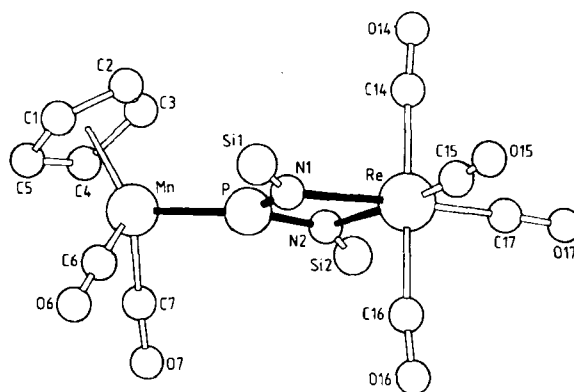


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall (Methylgruppen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] (siehe auch Text): Mn-P 2.122(8), P-N1 1.60(3), P-N2 1.62(2), N1-Si1 1.78(3), N2-Si2 1.78(2), Re-N1 2.19(2), Re-N2 2.19(2), Re-C15 1.94(3), Re-C17 1.89(3); N1-P-N2 97(1), P-N1-Re 98(1), P-N2-Re 98(1), N1-Re-N2 66.7(8), P-Mn-C6 93.4(8), P-Mn-C7 95.0(8), P-Mn-C₅H₅(centr.) 123.

Bei dem an den P-Atomen ebenfalls planaren Cluster 6a^[6a] mit P₂Fe₂-Schmetterlingsgerüst sind die vergleichbaren Ebenen annähernd parallel. Diese auch nach Berechnungen^[7] bevorzugte Orientierung ist bei 5 möglicherweise

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. E. Franke, Dipl.-Chem. J. Kaub [*] Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[*] Röntgen-Strukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.