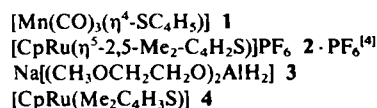


- [2] K. Issleib, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 288 (1956) 201.  
 [3] A. D. Beveridge, G. S. Harris, F. Ingliis, *J. Chem. Soc. A* 1966, 520.  
 [4] W.-W. du Mont, H. J. Kroth, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C35.  
 [5] H. J. Frohn, H. Maurer, *J. Fluorine Chem.* 34 (1986) 73.  
 [6] Erste kristallographische Hinweise auf ein Acceptorverhalten von an Phosphoniumzentren gebundenen Iodaten lieferten Strukturbestimmungen an  $\text{PI}^+\text{AlI}_2^-$  und  $\text{P}_3\text{I}^+\text{AlI}_2^-$ : S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 15, 20.  
 [7] Über eine Verbindung mit linearer As-I-Einheit wurde kürzlich berichtet: C. A. McAuliffe, B. Beagley, G. A. Gott, A. G. Mackie, P. P. MacRory, R. G. Pritchard, *Angew. Chem.* 99 (1987) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 264.  
 [8] Einen entsprechenden schnellen  $\text{Br}^\oplus$ -Transfer findet man im System  $1/\text{rBu}_4\text{PBr}^\oplus$ : W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 85.  
 [9] Die NMR-Daten von Brom-tri-tert-butylphosphoniumsalzen sind hingegen nur in geringem Maß anionen- und lösungsmittelabhängig [10].  
 [10] M. Bätcher, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg 1987. Korrekte Analysendaten von 2 und 3 liegen vor.  
 [11] 2: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a = 1543(1)$ ,  $b = 1229.1(1)$ ,  $c = 922.0(1)$  pm,  $V = 1749.6 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; 1397 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1217 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ );  $R_w = 0.038$  (Messung: Siemens-AED-2; Lösung: SHELX-76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52635, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [12] Zum Verhalten von  $\text{Ph}_3\text{AsI}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung: A. D. Beveridge, G. S. Harris, *J. Chem. Soc.* 1964, 6076.  
 [13] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984, S. 940–943.  
 [14] So wie Phosphantelluride  $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$  auch als  $\text{Te}^\oplus$ -Phosphan-Komplexe betrachtet werden können: W.-W. du Mont, *Angew. Chem.* 92 (1980) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 554.  
 [15] L. Horner, H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* 1964, 445.

## C–S-Bindungsbruch in einem ( $\pi$ -Thiophen)ruthenium-Komplex\*\*

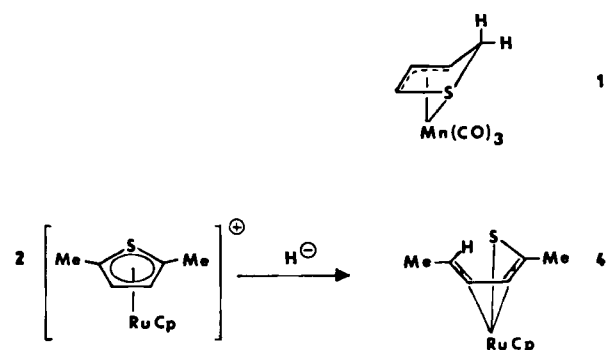
Von Johannes W. Hachgenei und Robert J. Angelici\*

Die katalytische Hydrodesulfurierung (HDS), die Entschwefelung von Rohöl mit Wasserstoff über einen  $\text{MoCo}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ -Katalysator, wird industriell in sehr großem Maßstab betrieben<sup>[1]</sup>. Wenig ist jedoch über den Mechanismus dieses Prozesses bekannt, vor allem bei Organoschwefelverbindungen, die am schwierigsten zu entschwefeln sind, wenn sich unter ihnen Thiophen befindet<sup>[2]</sup>. Als Modell für die Reaktion von  $\pi$ -adsorbiertem Thiophen mit Hydridwasserstoff, der auf der Oberfläche des HDS-Katalysators gebunden ist, haben wir bereits die Umsetzung von  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-thiophen})](\text{SO}_3\text{CF}_3)$  mit Hydridometallaten ( $\text{HFe}(\text{CO})_4^\ominus$  und  $\text{HW}(\text{CO})_5^\ominus$ ) untersucht und das Hydrid-Addukt 1 erhalten<sup>[3]</sup>.



Bei der Reaktion von 2 ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) mit Hydridometallaten ( $\text{LiAlH}_4$ , 3 und  $\text{NaBHET}_3$ ) haben wir nun ebenfalls ein Hydrid-Addukt, 4, erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse von 4 zeigt jedoch, daß anders als bei der Bildung von

1 eine C–S-Bindung gebrochen und ein Butadien-thiolat-Ligand gebildet wurde (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Wegen Fehlordnungen



im Kristall<sup>[7]</sup> sind die Bindungslängen und -winkel mit relativ großen Fehlern behaftet; trotzdem ist offensichtlich,

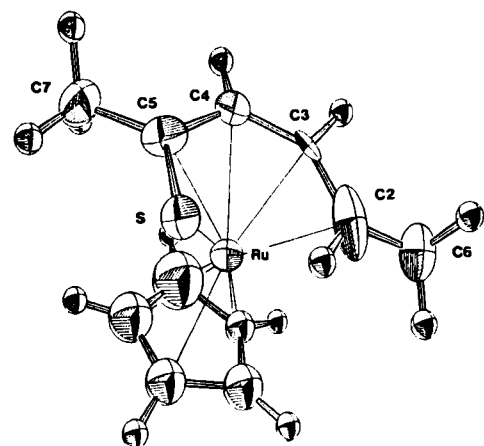


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [°] ( $\pm 2^\circ$ ): Ru–S 240.1(6), Ru–(C2–C5) 215–220(3), S–C5 170(2), C2–C6 129(3), C2–C3 142(4), C3–C4 140(3), C4–C5 150(3), C5–C7 151(3), Ru–C(Cp) 215–223(5), C–C (innerhalb des Cp-Rings) 131–147(5); C3–C2–C6 128, C2–C3–C4 138, C3–C4–C5 122, C4–C5–C7 118, C4–C5–S 121, C7–C5–S 121.

daß der Abstand C2–S mit 315 pm zu lang für eine Bindung ist, und daß Ru von allen vier C-Atomen und dem S-Atom des Butadien-thiolat-Liganden koordiniert ist. Die Ebene der vier C-Atome (C2–C5) ist  $10.7^\circ$  gegen die der Cp-C-Atome geneigt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in Einklang mit der röntgenographisch ermittelten Struktur (Tabelle 1). Wie NMR-Spektren zeigen, erhält man auch entsprechende Butadien-thiolat-Komplexe durch Hydrid-Addition an die Komplexverbindungen  $[\text{CpRu}(\eta^5\text{-SC}_4\text{HR}^1\text{R}^2\text{R}^3)]^\oplus$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 = 2\text{-Me}$ ,  $3\text{-Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = 2,3\text{-Me}_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 + \text{R}^2 + \text{R}^3 = 2,3,5\text{-Me}_3$ . Andere Nucleophile, z. B.  $\text{SET}^\ominus$ ,  $\text{OMe}^\ominus$  und  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2^\ominus$ , ergeben ebenfalls durch nucleophile Addition an ein S-gebundenes C-Atom und C–S-Bindungsbruch ähnliche Butadien-thiolat-Komplexe<sup>[8]</sup>.

Tabelle 1. NMR-Daten von 4.  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 ( $^1\text{H}$ ), 75.46 MHz ( $^{13}\text{C}$ ),  $\delta$ -Werte, J in Hz.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.48$  (d, 3 H; H6), 2.29 (s, 3 H; H7), 3.58 (m, 1 H; H2), 4.33 (s und m, 6 H; Cp und H3), 5.42 (d, 1 H; H4),  $J(\text{H2-H3}) = 9.2$ ,  $J(\text{H2-H6}) = 6.1$ ,  $J(\text{H3-H4}) = 6.2$

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 22.6$  (q,  $J(\text{CH}) = 121$ ; C7), 32.8 (q, 127; C6), 61.9 (d, 166; C2), 79.1 (d, 190; Cp), 87.7 (d, 162; C3), 91.6 (d, 161; C4), 109.9 (s; C5)

[\*] Prof. Dr. R. J. Angelici, Dr. J. W. Hachgenei  
 Department of Chemistry und Ames Laboratory,  
 Iowa State University  
 Ames, IA 50011 (USA)

[\*\*] Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das US Department of Energy unter dem Vertrag W-7405-Eng-82 betrieben. Diese Arbeit wurde von dem Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division, gefördert. Wir danken Prof. R. A. Jacobson und D. Wintergrass, Ames, für die Hilfe bei der Kristallstrukturanalyse.

D. Baudry et al. erhielten aus  $[(\text{PPh}_3)_2\text{ReH}_7]$ , 3,3-Dimethylbuten und Furan den vergleichbaren Komplex  $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{O})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]^{[9]}$ .

Die hier vorgestellte Ringöffnungsreaktion ist nicht nur ein neuer Reaktionstyp von  $\pi$ -gebundenem Thiophen, sondern sie kann auch als Modell für den ersten Schritt bei der HDS von Thiophen dienen; dies würde besagen, daß die Übertragung von Hydrid von der Katalysatoroberfläche auf  $\pi$ -adsorbiertes Thiophen direkt zum C–S-Bindungsbruch führt. Der Befund, daß Ru im Gegensatz zu Mn ein sehr guter HDS-Katalysator ist<sup>[10]</sup>, ließe sich dann möglicherweise damit erklären, daß Mn nicht in der Lage ist, die C–S-Bindung zu brechen, und daher bei der Hydrid-Addition nur ein teilweise gesättigter Ring wie in 1 entsteht.

#### Arbeitsvorschrift

4: 50 mg (0.12 mmol) 2 · PF<sub>6</sub> [4, 8] werden in 20 mL THF gelöst und mit einer äquimolaren Menge 3 („Red Al“, Aldrich, 3.4 M Lösung in Toluol) umgesetzt. Die Lösung färbt sich sofort intensiv gelb. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der Rückstand in Benzol gelöst und die Lösung über basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 × 80 mm) mit Benzol als Eluat chromatographiert. Das Produkt (60% Ausbeute) wird im Vakuum sublimiert. Man erhält orange Kristalle von 4 aus Hexan bei 0°C. Korrekte Elementaranalyse. – MS:  $m/z$  280 ( $M^+$ ), 265 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ).

Eingegangen am 14. April 1987 [Z 2204]

- [1] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit: *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York 1979.
- [2] M. Zdrzil, *Appl. Catal.* 4 (1982) 107.
- [3] D. A. Lesch, J. W. Richardson, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2901.
- [4] G. H. Spies, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5569.
- [5] 4: Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z=2$ ; Gitterkonstanten (255 K):  $a=707.8(9)$ ,  $b=1360.0(12)$ ,  $c=589.5(7)$  pm,  $\beta=96.96(10)^\circ$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=16.2 \text{ cm}^{-1}$ , Syntex-P21,  $2\theta < 55^\circ$ , 1376 Reflexe, davon 1091 mit  $I > 2\sigma(I)$ , Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden, Differenz-Fourier-Analysen [6]. Ru, S, C2–C7 anisotrop, C(Cp) isotrop verfeinert, H-Lagen berechnet.  $R=0.068$ ,  $R_w=0.093$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52467, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. A. Jacobson, *J. Appl. Crystallogr.* 9 (1976) 115; R. L. Lapp, R. A. Jacobson, US-DOE-Report IS-4708, ISU, Ames, IA 1979; D. R. Powell, R. A. Jacobson, US-DOE-Report IS-4737, ISU, Ames, IA 1980.
- [7] Durch Freigabe der Besetzungsparameter erhält man Werte von 0.85 für S und 1.5 für C2; dies bedeutet, daß der Kristall etwa 15% des Enantiomers von 4 enthält, in dem S die Position von C2 einnimmt.
- [8] G. H. Spies, R. J. Angelici, *Organometallics*, im Druck.
- [9] D. Baudry, J.-C. Daran, Y. Dromzee, M. Ephritikhine, H. Felkin, Y. Jeannin, J. Zakrzewski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 813.
- [10] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430.

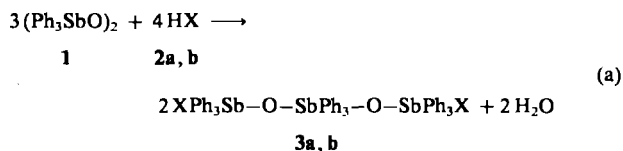
#### Nonaphenyltristiboxan-1,5-diyl-disulfonate\*\*

Von Robert Rüther, Friedo Huber\* und Hans Preut

Die seit langem bekannten Distiboxane  $(\text{XR}_3\text{Sb})_2\text{O}^{[1]}$  können als Produkte der partiellen Hydrolyse von Triorganoantimon(v)-Verbindungen  $\text{R}_3\text{SbX}_2$  ( $\text{X}=\text{z. B. Cl}$ ) aufgefaßt werden. Eine über die Stufe der Distiboxane hinausgehende und von Kondensationsreaktionen begleitete Hydrolyse findet nur unter relativ drastischen Bedingungen statt. Dabei entsteht polymeres  $(\text{R}_3\text{SbO})_n$ . Zwischenstufen dieser Kondensationsreaktion sind nicht bekannt. Es gelang uns nun erstmals, Tristiboxane  $\text{XPh}_3\text{Sb}-\text{O}-\text{SbPh}_3-\text{O}-\text{SbPh}_3\text{X}$  ( $\text{X}=2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3$ ,

2,4,6- $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3$ ) zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.

Dimeres Triphenylantimonoxid 1<sup>[2,3]</sup> reagiert mit den freien Sulfonsäuren 2 (Molverhältnis 3:4) unter Zusatz von 2,2-Dimethoxypropan als Wasserfänger zu den Verbindungen 3 [Gl. (a)].



a, X = 2,4- $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3$ ; b, X = 2,4,6- $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3$

3a und 3b bilden gelbe, luftempfindliche Kristalle, die in Alkohol und Dimethylsulfoxid (DMSO) mäßig, in Chloroform schwer und in Wasser und Hexan sehr schwer löslich sind. In Methanol werden sie solvolysiert. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 3a und 3b in DMSO treten mehrere Multipletts auf, die auf das gleichzeitige Vorliegen verschiedener Phenylantimonspezies in Lösung hindeuten. Vergleichbare Beobachtungen an Hexaphenyl-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-distiboxan-1,3-diyl-disulfonaten in CHCl<sub>3</sub> oder Aceton ließen sich auf Umwandlungsgleichgewichte zurückführen<sup>[2]</sup>. Bei zu (a) analogen Umsetzungen von 1 mit schwächer aciden Sulfonsäuren ( $\text{X}=\text{MeSO}_3$ ,  $\text{PhSO}_3$ , 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ) entstehen Gemische aus den entsprechenden Distiboxanen und überschüssigem Oxid.

Wie wir schon früher berichteten<sup>[4]</sup>, wird die Darstellbarkeit und die Struktur der Organoantimon(v)-sulfonate stark von der Nucleophilie des jeweiligen Sulfonat-Ions beeinflusst, während die Größe des organischen Restes der Sulfonatgruppe eine untergeordnete Rolle spielt. Darüber hinaus sind die elektronischen Eigenschaften und die Größe der Organosubstituenten am Antimonatom von erheblicher Bedeutung<sup>[2]</sup>. So lassen sich zu 3 analoge Trimehylantimonverbindungen nicht synthetisieren, und die Umsetzung von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  mit 1 führt nur zum Distiboxan.

Die Röntgenstrukturanalyse von 3a<sup>[5]</sup> ergibt eine Kette aus drei O-verknüpften  $\text{SbPh}_3$ -Einheiten; als Endgruppen dieser Kette fungieren zwei einzähnig gebundene 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäurereste (Abb. 1). Die trigonal-bipyramidale Anordnung der drei äquatorialen Phenylgruppen und der beiden Sauerstoffatome um das zentrale Antimonatom ist nahezu unverzerrt, während die Phenylgruppen der ä-

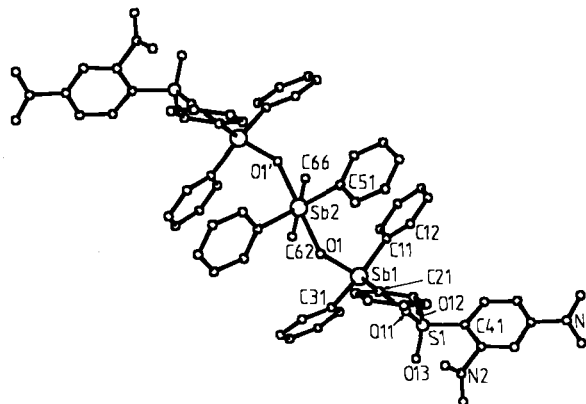


Abb. 1. Struktur von 3a im Kristall, gesehen entlang der C<sub>2</sub>-Achse, die durch die Atome Sb2, C61 und C64 verläuft (ORTEP II, ohne H-Atome; C61 und C64 sind durch Sb2, C63 ist durch C62 verdeckt). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sb1–O1 192.1(4), Sb2–O1 203.5(5), Sb1–O11 250.9(5), Sb1–O11 145.8(5), Sb1–O12 143.0(7), Sb1–O13 144.9(7); Sb1–O1–Sb2 140.8(3), O1–Sb1–O11 174.4(2), O1–Sb2–O1' 176.8(2).

[\*] Prof. Dr. F. Huber, Dr. R. Rüther, Dr. H. Preut  
Fachbereich Chemie der Universität  
Otto-Hahn-Straße 6, D-4600 Dortmund 50

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