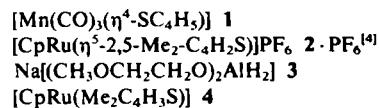


- [2] K. Issleib, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 288 (1956) 201.  
 [3] A. D. Beveridge, G. S. Harris, F. Inglis, *J. Chem. Soc. A* 1966, 520.  
 [4] W.-W. du Mont, H. J. Kroth, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C35.  
 [5] H. J. Frohn, H. Maurer, *J. Fluorine Chem.* 34 (1986) 73.  
 [6] Erste kristallographische Hinweise auf ein Acceptorverhalten von an Phosphoniumzentren gebundenen Iodatomen lieferten Strukturbestimmungen an  $\text{PI}^{\oplus}\text{AlI}^{\ominus}_3$  und  $\text{P}_2\text{I}^{\oplus}\text{AlI}^{\ominus}_3$ : S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 15, 20.  
 [7] Über eine Verbindung mit linearer As-I-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/ $t\text{Bu}_3\text{PBf}_6$ : W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 85.  
 [9] Die NMR-Daten von Brom-Iri-*tert*-butylphosphoniumsalzen sind hingegen nur in geringem Maß anionen- und Lösungsmittelabhängig [10].  
 [10] M. Bätscher, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg 1987. Korrekte Analysedaten von 2 und 3 liegen vor.  
 [11] 2: orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pnma}$ ,  $a = 1543(1)$ ,  $b = 1229.1(1)$ ,  $c = 922.0(1)$  pm,  $V = 1749.6 \times 10^3$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ; I397 symmetriuneabh ngige Reflexe, davon 1217 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ );  $R_{\text{w}} = 0.038$  (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  $\text{Te}^0$ -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\*\*

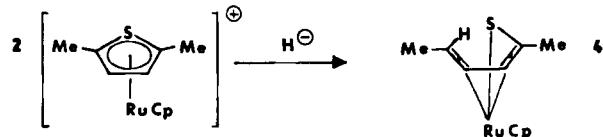
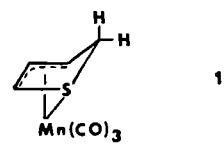
Von Johannes W. Hachgenei und Robert J. Angelici\*

Die katalytische Hydrodesulfurierung (HDS), die Entschwefelung von Rohöl mit Wasserstoff über einen Mo-Co( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Katalysator, wird industriell in sehr gro m 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  $\text{NaBH}_4$ ) 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 Butadienthiolat-Ligand gebildet wurde (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Wegen Fehlordnungen



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

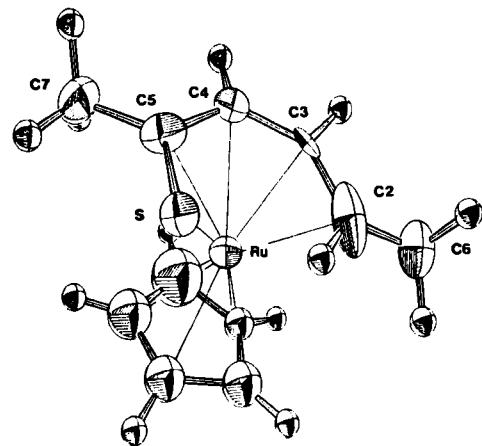


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtigste Bindungslänge [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] ( $\pm 2^{\circ}$ ): Ru-S 240.1(6), Ru-(C2-C5) 215-220(3), S-C5 170(2), C2-C6 129(3), C2-C3 142(4), C3-C4 140(3), C4-C5 150(3), C5-C7 151(3), Ru-C(Cp) 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 Butadienthiolat-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 Butadienthiolat-Komplexe durch Hydrid-Addition an die Komplexverbindungen  $[\text{CpRu}(\eta^5\text{-SC}_4\text{H}_3\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)]^{\ominus}$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 = 2\text{-Me}$ ,  $3\text{-Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = 2,3\text{-Me}_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 + \text{R}^2 + \text{R}^3 = 2,3,5\text{-Me}_3$ . 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 Butadienthiolat-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)

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

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 × 8 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*<sup>0</sup>), 265 (*M*<sup>0</sup> – CH<sub>3</sub>).

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. Zdravil, *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,  $\beta=96.96(10)^\circ$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=16.2$  cm<sup>-1</sup>, 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.

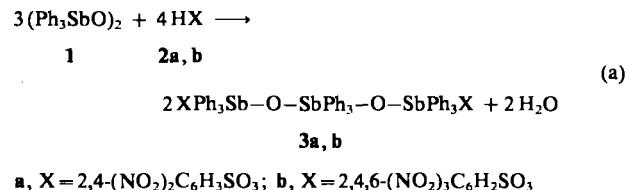
### Nonaphenyltristiboxan-1,5-diyl-disulfonate\*\*

Von Robert Rüther, Friedo Huber\* und Hans Preut

Die seit langem bekannten Distiboxane (XR<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>O<sup>11</sup>) können als Produkte der partiellen Hydrolyse von Triorganoantimon(v)-Verbindungen R<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub> (X = 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 (R<sub>3</sub>SbO)<sub>n</sub>. Zwischenstufen dieser Kondensationsreaktion sind nicht bekannt. Es gelang uns nun erstmals, Tristiboxane XPh<sub>3</sub>Sb–O–SbPh<sub>3</sub>–O–SbPh<sub>3</sub>X (X = 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>,

2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 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)].



**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 solvolytiert. 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-1,3,5-di-stiboxan-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 schwächeren Sulfonsäuren (X = MeSO<sub>3</sub>, PhSO<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 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 Trimethylantimonverbindungen nicht synthetisieren, und die Umsetzung von CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H mit 1 führt nur zum Distiboxan.

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

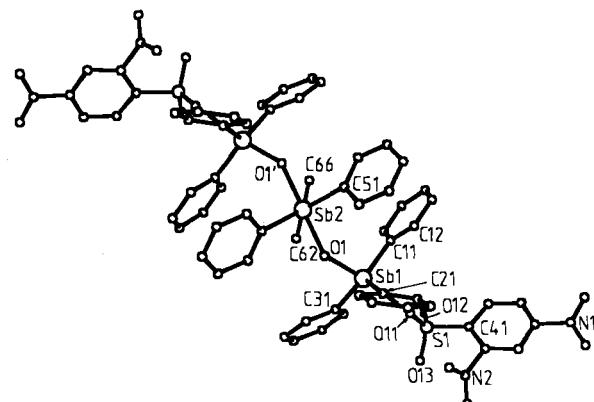


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall, gesehen entlang der C<sub>1</sub>-Achse, die durch die Atome Sb2, C61 und C64 verläuft (ORTEPII, ohne H-Atome; C61 und C64 sind durch Sb2, C63 ist durch C62 verdeckt). Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: Sb1-O1 192.1(4), Sb2-O1 203.5(5), Sb1-O11 250.9(5), S1-O11 145.8(5), S1-O12 143.0(7), S1-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.