

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 π -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 π -adsorbiertes Thiophen direkt zum C–S-Bindungsbruch führt. Der Befund, daß Ru im Gegensatz zu Mn ein sehr guter HDS-Katalysator ist^[10], 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 · PF₆ [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 Al₂O₃ (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.

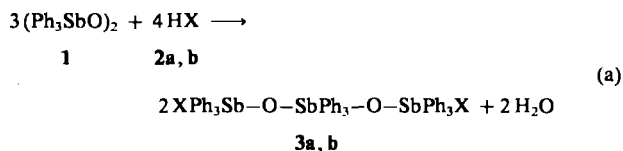
Nonaphenyltristiboxan-1,5-diyl-disulfonate**

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 R_3SbX_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^[2,3] 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 ¹H-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-1λ⁵,3λ⁵-distiboxan-1,3-diyl-disulfonaten in CHCl₃ oder Aceton ließen sich auf Umwandlungsgleichgewichte zurückführen^[2]. Bei zu (a) analogen Umsetzungen von 1 mit schwächer aciden Sulfonsäuren ($\text{X}=\text{MeSO}_3$, 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^[4], 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^[2]. 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^[5] ergibt eine Kette aus drei O-verknüpften 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-

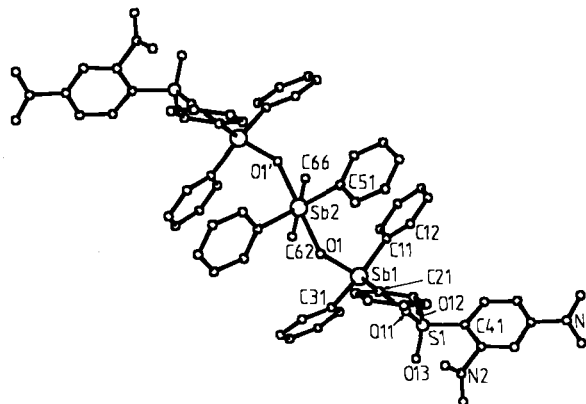


Abb. 1. Struktur von 3a im Kristall, gesehen entlang der C_2 -Achse, die durch die Atome Sb2, C61 und C64 verläuft (ORTEP II, ohne H-Atome; C61 und C64 sind durch Sb2, C63 ist durch C62 verdeckt). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Sb1–O1 192.1(4), Sb2–O1 203.5(5), Sb1–O11 250.9(5), 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.

Beren Antimonatome aus der Äquatorebene in Richtung der jeweiligen Sulfonatgruppe gekippt sind (Mittelwert der O11-Sb-C-Winkel ($C = C11, C21, C31$): 82.3°), und der O1-Sb1-O11-Winkel mit $174.4(2)^\circ$ ebenfalls stärker von der Linearität abweicht als der O1-Sb2-O1'-Winkel. Der große Sb1-O11-Abstand von $250.9(5)$ pm (vgl. Tabelle 1), die auch in anderen, vergleichbaren Verbindungen beobachtete Verzerrung^[6] und die IR-Daten (Tabelle 2) weisen auf einen relativ hohen ionischen Anteil an den Sb-OSO₂-Bindungen hin.

Tabelle 1. Typische Sb-O-Abstände in Stibonylsulfonaten.

Verbindung	d(Sb-O) [pm]	Lit.
Ph ₃ Sb(O ₃ SC ₆ H ₅) ₂	212.8(2) und 210.6(3)	[4]
Ph ₄ SbO ₃ SC ₆ H ₅ · H ₂ O	250.6(4)	[6]
(Ph ₃ SbO ₃ SC ₆ H ₅) ₂ O	224.7(5) und 228.0(5)	[7a]

Tabelle 2. IR-Daten der Verbindungen 3 (in Nujol; $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹).

	$\tilde{\nu}_{as}(\text{SO}_2)$	$\tilde{\nu}_s(\text{SO}_2)$	$\tilde{\nu}(\text{SO})$	$\tilde{\nu}_{as}(\text{Sb-O-Sb})$
3a	1275	1192/1185	1020	750
3b	1290	1212	1030	750

Sb-O-Sb-Brücken können linear^[8] oder gewinkelt^[7] sein. In **3a** beträgt der Winkel $140.8(3)^\circ$ und entspricht damit weitgehend den in gewinkelten Distiboxanen beobachteten Werten^[7]. Bemerkenswert ist die erhebliche Unsymmetrie innerhalb der Sb-O-Sb-Brücken. Der Sb2-O1-Abstand ($203.5(5)$ pm) entspricht dem normalen Sb-O-Abstand für eine kovalente Bindung in Organoantimon(v)-Verbindungen^[9]. Die erheblich kürzere Sb1-O1-Bindung ($192.1(4)$ pm) ist mit den μ -O-Sb-Bindungen der bisher bekannten Distiboxane^[7,8] vergleichbar. Im Sb-O-Sb-O-Vierling von **1** liegen mit $207.3(7)$ und $192.5(7)$ pm (Mittelwerte)^[2] ebenfalls stark unterschiedliche μ -O-Sb-Bindungen vor, die jedoch wegen der unterschiedlichen Ausrichtung (apical und äquatorial in **1**, apical in **3a**) nur bedingt zum Vergleich herangezogen werden können. Die Bildung unsymmetrischer Sb-O-Sb-Brücken in **3a** läßt sich auf die positive Partialladung der äußeren Antimonatome zurückführen. Diese bedingt eine stärkere Wechselwirkung des Metallatoms mit den freien Elektronenpaaren des Brückensauerstoffatoms und eine Verstärkung der μ -O-Sb-Bindung.

Arbeitsvorschrift

3: 1.107 g (1.5 mmol) **1** [2, 4] und 0.496 g (2 mmol) **2a** oder 0.586 g (2 mmol) **2b** werden in 15 mL Aceton bei Raumtemperatur suspendiert. Nach kurzer Zeit bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Diese wird nach Zugabe von 10 mL 2,2-Dimethoxypropan ca. 12 h gerührt und schließlich im Vakuum auf etwa 10 mL eingedunstet. Das ausgefallene, feinkristalline, gelbe Pulver wird abfiltriert und mit etwas Ether gewaschen. Fp: **3a**: 204–206°C (Zers.); **3b**: 202–206°C (Zers.); Ausbeute: 30% **3a**; 32% **3b**.

Eingegangen am 30. März 1987 [Z 2169]

[1] H. Landolt, *J. Prakt. Chem.* **84** (1861) 328; L. Kolditz, M. Gitter, E. Rösler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **316** (1962) 270; G. G. Long, G. O. Doak, L. D. Freedmann, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 209.

[2] R. Rüther, *Dissertation*, Universität Dortmund 1986.

[3] J. Bordner, G. O. Doak, T. S. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4206.

[4] R. Rüther, F. Huber, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **539** (1986) 110.

[5] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation von **3a** aus Chloroform/Petrolether erhalten. Raumgruppe $I2/a$, $a = 2443.6(7)$, $b = 1066.5(5)$, $c = 2475.5(9)$ pm, $\beta = 99.62(5)^\circ$, $Z = 4$. Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo α_K -Strahlung, Gra-

phitmonochromator, $(2\theta/\omega)$ -Scans, $2^\circ \leq \theta \leq 23.5^\circ$, 3742 beobachtete ($I > 3\sigma(I)$) unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe von 5104 gemessenen Reflexen, 412 verfeinerte Parameter, Einheitswichtung, $R = 0.03$, $S = 2.8$, Restelektronendichte $= 0.2(1) \times 10^3 \text{ e pm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52490, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] R. Rüther, F. Huber, H. Preut, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) 21.

[7] a) H. Preut, R. Rüther, F. Huber, *Acta Crystallogr. Sect. C* **42** (1986) 1154; b) G. Ferguson, F. L. March, O. R. Ridley, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31** (1975) 1260; G. Ferguson, D. R. Ridley, *ibid.* **29** (1973) 2221.

[8] Z. A. Starikova, T. M. Shchegoleva, V. K. Trunov, I. E. Pokrovskaya, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **23** (1978) 547; H. Preut, R. Rüther, F. Huber, *Acta Crystallogr. Sect. C* **41** (1985) 358.

[9] a) A. L. Beauchamp, M. J. Bennett, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 297; b) K.-W. Shen, W. E. McEwen, S. J. La Placa, W. C. Hamilton, A. P. Wolf, *ibid.* **90** (1968) 1718.

Kolloidale Bimetallkatalysatoren: Pt-Au**

Von Paul A. Sermon*, John M. Thomas*, Kelei Keryou und G. Robert Millward

Wir berichten hier erstmals über Herstellung und Charakterisierung kolloidaler Bimetallsole sowie über das katalytische Verhalten dieser Bimetallpartikel nach Aufbringen auf Graphit.

Kolloidale Sole aus nur einem Metall haben eine lange Geschichte^[1]. Insbesondere Pt^[2]- und Au^[3]-Solen wurde großes Interesse entgegengebracht, und es ist seit langem bekannt^[4], daß sie potentiell wirkungsvolle Katalysatoren sind. Es wird daher laufend nach neuen Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden für derartige Sole gesucht^[5]. Vermutlich aufgrund der größeren katalytischen Selektivität und geringeren Vergiftungsanfälligkeit von Metall-Legierungen nimmt jedoch auch das Interesse an diesen Systemen zu^[6]. Aus diesem Grund haben wir Methoden zur Herstellung von Bimetallpartikeln über Sole entwickelt, da diese Technik gegenüber den traditionellen Methoden Co-impregnierung, Coadsorption und Mitfällung Vorteile bieten könnte.

Wir wählten Pt_{100-x}Au_x ($0 < x < 100$), da die katalytische Wirkung der entsprechenden Monometallsole wohl bekannt ist^[2,3] und da mit steigendem x in normalen Pt/Au-Legierungen die Aktivität bei der Kohlenwasserstoff-Isomerisierung und -Hydrogenolyse ab-, die bei der Dehydrierung dagegen zunimmt^[7]. Die Bimetallsole wurden – ähnlich wie die Monometallsole^[2,3,8] – durch Reduktion hergestellt: Eine wäßrige Lösung von H₂PtCl₆ und HAuCl₄ (jeweils 30 mg L⁻¹) wurde mit einer einprozentigen Trinatriumcitrat-Lösung bei 373 K reduziert. Laut Elektronenmikroskopie sind die Partikel im Mittel größer als man aufgrund der Unterschiede in den kristallographischen Gitterenergien und Oberflächenenergien von Pt und Au vorher-

[*] Dr. P. A. Sermon, K. Keryou
Department of Chemistry, Brunel University
Uxbridge, Middlesex UB8 3PH (Großbritannien)

Prof. Dr. J. M. Thomas
Davy Faraday Research Laboratories
The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)

Dr. G. R. Millward
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EP (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität von Gezira (Sudan) und dem British Council (K. K.), dem Science and Engineering Research Council sowie der BP (Stipendium für G. R. M.) gefördert. Wir danken Dr. S. D. Berger für seine Hilfe.