

Abb. 1. a) Struktur von **1** im Kristall (ohne fehlgeordnetes THF). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu-S 2.231(2), Cu-S(B) 2.186(2), Cu-N 2.077(7), Cu-Cu(A) 2.828(1); N-Cu-S 101.6(2), S(B)-Cu-N 129.3(2), S-Cu-S(B) 128.4(1), C1-S-Cu 107.5(3), Cu(A)-S-C1 109.9(3), Cu-S-Cu(A) 79.63(7). Das Molekül hat eine kristallographische dreizählige Drehachse. Pfeile deuten die linksgängige Anordnung der „Chelat-Arme“ an. b) Kalottenmodell von **1** mit Blick auf die „offene“ S₃-Seite.

Molekül ist chiral. Die CH(Me)NMe₂-Gruppe des Liganden bildet eine linksgängige Schraube, in der die C-Methylgruppe axial zum Arylring angeordnet ist^[5]. Eine „rechtsgängige Schraube“ als Gegenstück konnten wir NMR-spektroskopisch nicht entdecken. Vermutlich ist diese Konformation – mit äquatorialer C-Methylgruppe – sterisch ungünstig.

Die Struktur von **1** im Kristall, in der alle Liganden äquivalent sind, scheint der Hauptkomponente in Lösung bei tiefer Temperatur zu entsprechen. Die unsymmetrische Verbindung, die mit der Hauptkomponente bei höherer Temperatur im Gleichgewicht steht, ist höchstwahrscheinlich ebenfalls trimer. Wir nehmen an, daß durch Inversion der Konfiguration an einem Schwefelatom die entsprechende Phenylgruppe in eine axiale Position relativ zum Cu₃S₃-Ring gerät. Diese Diastereomerisierung, die man ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet, verläuft wahrscheinlich intramolekular, denn weder die kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse noch das bei tiefen Temperaturen ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnis sind konzentrationsabhängig. Bei Thioethern^[6] ist die postulierte S-Inversion bekannt, bei d¹⁰-Metallthiolaten jedoch neu. Die vorgeschlagene unsymmetrische Struktur weist Analogien zu [B₃(SR)₃]^[7] auf.

Verbindung **1** ist das erste charakterisierte Metallthiophenolat mit einer chelatbildenden Gruppe in *ortho*-Position. Dank dieser Gruppe konnte sich ein neutraler, trimere, isolierbarer Kupfer(I)-thiophenolat-Komplex bilden – dies ist beachtlich, da neutrale Spezies dieses Typs selten sind und Trimere bisher unbekannt waren^[1]. Weil die Positionen der Schwefel- und Stickstoffatome relativ zueinander fixiert sind, könnte man **1** als chiralen dreizähligen Schwefelliganden verwenden; achirale Analoga sind z. B. Thio-[9]kronen-3-Verbindungen^[8]. Weiterhin prüfen wir, ob sich **1** als chirales Templat zur Synthese von Cupraten höherer Ordnung eignet^[9].

Arbeitsvorschrift

1: Eine Mischung von 4.38 g (30.6 mmol) Cu₂O und 7.73 g (42.6 mmol) 2-[(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl]thiophenol in 100 mL Ethanol wurde in einer N₂-Atmosphäre 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte überschüssiges Cu₂O ab und dampfte das Filtrat im Vakuum ein. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wurde wie folgt umkristallisiert: In einem 3-L-Dewargefäß, das zunächst mit 68°C warmen Wasser gefüllt war, ließ man eine gesättigte THF-Lösung des Feststoffs während zwei Tagen von 68 auf 14°C abkühlen. Man erhielt 8.03 g (78%) **1**·THF als schwachgelbe Nadeln vom Fp = 148°C. Solvensfreies **1** entstand durch Auflösen der Kristalle des Solvats in Pentan und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum.

Eingegangen am 19. Oktober 1988 [Z 3016]

- [1] J. R. Nicholson, I. L. Abrahams, W. Clegg, C. D. Garner, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1092, zit. Lit.
- [2] **1:** ¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆CD₃, 358 K): δ = 7.53 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 6.5–6.9 (m; 3 H, H_{ar}), 3.10 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 2.02 (s, 6 H; N(CH₃)₂), 1.35 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃). ¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆-CD₃, 223 K): C₃-Konformer: δ = 7.62 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 6.80 (dd, 1 H; *m*-H_{ar}), 2.57 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 1.86 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃); C₁-Konformer: δ = 8.04 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 7.63 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 7.49 (d, *J* = 7 Hz, 1 H; *o*-H_{ar}), 6.76 (dd, 1 H; *m*-H_{ar}), 6.87 (dd, 1 H; *m*-H_{ar}), 6.65 (dd, 1 H; *m*-H_{ar}), 4.48 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 0.63 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃), 2.63 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 1.76 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃), 2.50 (q, *J* = 6 Hz, 1 H; CH), 0.72 (d, *J* = 6 Hz, 3 H; α-CH₃). Unabhängig von der Symmetrie des Gesamtmoleküls und unter der Voraussetzung, daß die Cu^I-N-Koordination in der NMR-Zeitskala stabil ist, sind die NMe-Gruppen wegen der Chiralität des benzylichen C-Atoms diastereotop [10].
- [3] **1:** Raumgruppe *P*6₃, *a* = 13.743(1), *c* = 11.248(1) Å, *V* = 1839.8(3) Å³, 100 K, *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.451 g cm⁻³, μ = 19.8 cm⁻¹; Enraf-Nonius-CAD4 (MoKα, Zr-Filter); 1448 Reflexe mit *I* ≥ 2.5σ(*I*) wurden benutzt. Die Struktur wurde mit Standard-Patterson- und Fourier-Methoden (SHELX-76) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis *R* = 0.054, *R*_w = 0.067 [*w* = 1/σ²(*F*); 140 Parameter] verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Literaturzitats angefordert werden.
- [4] I. G. Dance, M. L. Scudder, L. J. Fitzpatrick, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2547.
- [5] G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6593.
- [6] a) K. G. Orrell, V. Šik, C. H. Brubaker, B. McCulloch, *J. Organomet. Chem.* **276** (1984) 267; b) E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orrell, A. W. G. Platt, V. Šik, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 345.
- [7] S. Pollitz, F. Zettler, D. Forst, H. Hess, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 897.
- [8] H. J. Küppers, A. Neves, C. Pomp, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2400; M. T. Ashby, D. L. Lichtenberger, *ibid.* **24** (1985) 636.
- [9] Nach vorläufigen Untersuchungen kann der neuartige Komplex MeLi·**1** die Methylgruppe in einer 1,4-Addition auf Chalcon PhCH=CHC(O)Ph (30% *ee*) übertragen. Als erstes Beispiel einer gemischten Organo-thiolato-kupfer-Verbindung aus [CuC≡C-*t*Bu]_n und [Cu₃(SC₆H₄[CH₂NMe₂]-*o*)₃] wurde [Cu₆(SC₆H₄[CH₂NMe₂]-*o*)₄-(C≡C-*t*Bu)₂] kürzlich charakterisiert.
- [10] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, W. M. G. F. Pontenagel, J. Kroon, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5021.

(*t*BuSiP)₄ – das erste Silaphosphacuban**

Von Marianne Baudler*, Guido Scholz,
Karl-Friedrich Tebbe und Magda Fehér

Phosphor-Silicium-Heterocyclen mit unterschiedlichen Ringgerüsten sind bereits in größerer Zahl bekannt^[1,2]. Ein Silaphosphan mit Cuban-Struktur ist jedoch noch nicht beschrieben worden. Wir haben jetzt mit *closo*-Tetrakis-(*tert*-butylsilylphosphan) **1** das erste Silaphosphacuban gefunden und berichten hier über die unerwartete Bildung und bemerkenswerte Molekülgeometrie dieser Verbindung.

Nach der erfolgreichen Synthese mehrerer Organotris-(phosphino)silane RSi(PH₂)₃ (R = Me, Et, *i*Pr, Ph)^[3] zeigte sich, daß die Phosphinierung des Trichlorsilans **2** mit LiAl(PH₂)₄^[4] (1,2-Dimethoxyethan (DME), –40°C) nicht zur *tert*-Butylverbindung **3**, sondern zu **4**, **5**^[5], PH₃ und geringen Anteilen nicht näher charakterisierter Verbindun-

*] Prof. Dr. M. Baudler, G. Scholz, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dr. M. Fehér
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 192. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 191. Mitteilung: M. Baudler, C. Block, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[7] Kristallstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe $P4_3n$ (Nr. 218); $a = 1740.9(4)$ pm, $V = 5276.2 \times 10^6$ pm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{röntg.}} = 1.1698$ g cm⁻³, $F(000) = 1984$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.4595$ mm⁻¹. CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Raumtemperatur, MoK α -Strahlung, $2\theta \leq 54^\circ$; 1066 unabhängige Reflexe, davon 578 mit $|F_0| \geq 4\sigma(F_0)$. Lösung mit Direkten Methoden (SHELX 86); Verfeinerung: P, Si, C anisotrop, H in starren Methylgruppen mit $d(\text{C-H}) = 108$ pm (SHELX 76); $R = 0.026$, $R_w = 0.035$. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung siehe [8].

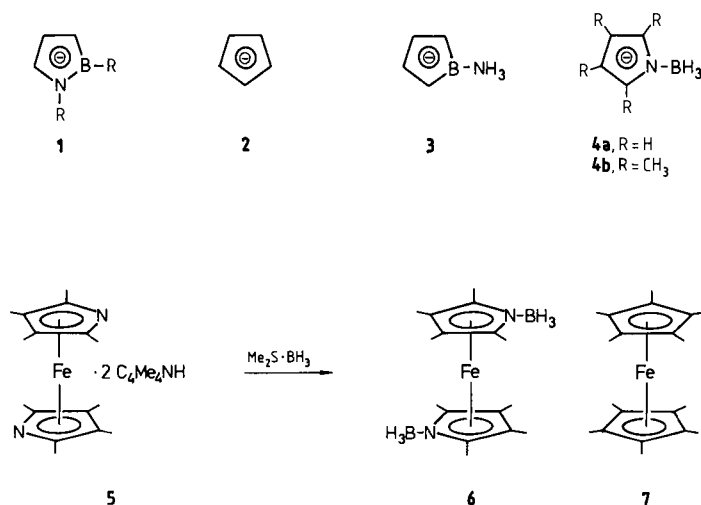
[8] K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.

[9] H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* 80 (1968) 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 813.

(C₄Me₄NBH₃)₂Fe – ein zu Decamethylferrocen isosterer Metallkomplex mit charakteristischer Metalocen-Fehlordnung**

Von Norbert Kuhn*, Eva-Maria Horn, Roland Boese* und Norbert Augart

Die Koordinationschemie der Dihydro-1,2-azaborolide **1**^[1,2] basiert auf einer fruchtbaren Anwendung des Isosterie-Prinzips, da sich diese Liganden formal vom Cyclopentadienid-Ion **2** durch Austausch eines C₂-Fragments gegen eine BN-Einheit herleiten lassen. Die Verbindungen **3** und **4a** mit exocyclischen BN-Bindungen sind, im Gegensatz zu den durch gleichen Ringaufbau nahe verwandten Borol-Dianionen^[1,3] und Pyrrolen^[4], als Liganden bislang nicht verwendet worden; dies mag mit ungelösten Problemen bei ihrer Synthese zusammenhängen^[5].



Der Aufbau des Trihydro(tetramethylpyrrolyl)borat-Liganden **4b** am Komplexzentrum ist durch Borylierung entsprechender Azacyclopentadienyl-Komplexe denkbar. Zur Synthese des Decamethylferrocen-analogen Eisen(II)-trihydro(tetramethylpyrrolyl)borats **6** haben wir anstelle des nicht zugänglichen 1,1'-Diazaferrocens dessen Tetramethylpyrrol-Addukt **5**^[7] mit Me₂S·BH₃ umgesetzt. Die so in guten Ausbeuten zugängliche Sandwich-Verbindung **6** ist

* Prof. Dr. N. Kuhn, Dipl.-Chem. E.-M. Horn
Fachbereich 6 (Chemie) der Universität – Gesamthochschule
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. N. Augart
Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Universitätsstraße 3–5, Postfach 103764, D-4300 Essen

** Heterocyclen als Liganden, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für seine freundliche Unterstützung. – 3. Mitteilung: [7].

in dipolar aprotischen Lösungsmitteln gut löslich und im festen Zustand luftstabil. Die ¹³C-NMR-Verschiebung der koordinierten C-Atome in **6** ($\delta = 98.56, 86.97$) unterscheidet sich erwartungsgemäß wenig von den entsprechenden Werten der Ausgangsverbindung **5**^[7]; das ¹¹B-NMR-Spektrum ($\delta = -20.23$ (q), $^1J_{\text{B,H}} = 94.84$ Hz) zeigt die Analogie der Liganden **4b** zu den Pyridin-Boran-Addukten^[8]. Die im Massenspektrum sichtbare schrittweise Abspaltung der BH₃-Gruppen von **6** zu Bis(tetramethylpyrrolyl)eisen als intensivstem Peak ließ sich präparativ nicht nachvollziehen.

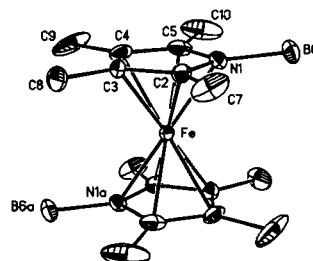


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, ohne Wasserstoffatome.

Bei der Strukturbestimmung von **6**^[9] im Kristall waren Fehlernordnungen zu beobachten, wie sie Seiler und Dunitz bereits bei Ferrocen^[10a,b], Nickelocen^[10c] und Ruthenocen^[10d] festgestellt hatten. Auch Cobaltocen ist im Kristall fehlgeordnet^[11], so daß man Fehlernordnungen als charakteristisches Merkmal der Metallocene bezeichnen kann. Bei Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (Abb. 1), hier besser als anisotrope Versetzungsfaktoren (ADPs)^[13] bezeichnet, sind auch in niedrigeren Symmetrien die Auslenkungen weder mit einer Temperaturschwingung noch mit einer Rotationsfehlordnung vereinbar. Vielmehr handelt es sich bei Annahme von Zentrosymmetrie um Fehlernordnungen, bei denen die Ringe jeweils um eine verschobene und verdrehte C₅-Achse angeordnet sind. Für **6** verdeutlicht dies Abbildung 2; alle Atome wurden mit jeweils isotropen Versetzungsfaktoren und halben Besetzungsfaktoren gut konvergierend und mit gleichem R-Wert frei verfeinert. Dadurch war eine Analyse der ADPs mit dem THMA-Programm^[15] nicht nötig. Die Bindungslängen innerhalb jedes „halben Moleküls“ sind mit denen vergleichbar, die auch bei Verfeinerung mit ADPs erhalten wurden, welche im folgenden diskutiert werden.

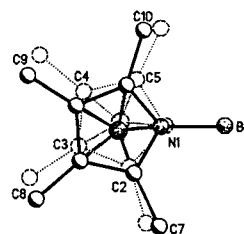


Abb. 2. Darstellung der Fehlordnung von **6**; die durchgezogen und gestrichelt gezeichneten Atome sind jeweils mit halben Besetzungsfaktoren verfeinert.

Aufgrund des Isosterieprinzips könnte **6** auch isostrukturell zu Decamethylferrocen **7**^[16] sein. **7** hat im Kristall D_{5d}-Symmetrie in der Raumgruppe Cmca, wobei die fünfzähligen Achsen der Moleküle orthogonal zueinander stehen. Dies könnte auch für **6** zutreffen, wenn Bor- und Stickstoffatom auf der kristallographischen Spiegelebene