

see und etwa 1.15 in der westlichen Nordsee verschoben. Wir überprüften nun am Beispiel von Leber, Niere und Muskelgewebe der Eiderente (*Somateria mollissima* L.), ob auf einer deutlich höheren trophischen Stufe im marinen Ökosystem vergleichbare Enantiomerenverhältnisse gefunden werden oder ob darüber hinaus noch deutlichere Verschiebungen durch enantioselektive Abbauprozesse auftreten. Die Eiderente wurde gewählt, da sie sich als Nahrungsspezialist weitgehend von Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) ernährt, die ihrerseits Schadstoffe stark anzureichern vermögen und damit als „Zeigerorganismus“ Einblicke in den Zustand eines Gewässers gewähren. Die Eiderente ist somit als Endglied einer kurzen, unverzweigten Nahrungskette anzusehen.

Typische Chromatogramme von Leber-, Nieren- und Muskelextrakten sind in Abbildung 2 wiedergegeben. In allen drei Extrakten ist (+)- α -HCH deutlich angereichert, nahezu enantiomerenreines (+)- α -HCH liegt in den Leberextrakten vor. Die Enantiomerenreinheit des aus dem Leberextrakt gewonnenen (+)- α -HCHs reicht aus, um es nach Reinigung durch HPLC unmittelbar für Modellversuche zu verwenden. Dagegen betrug das Enantiomerenverhältnis (+)- α -HCH/(–)- α -HCH in Muskelproben etwa 7.0 und in Nierenextrakten etwa 1.6, wobei diese Werte in den Organen der verschiedenen Eiderenten geringfügig nach oben oder unten abweichen können.

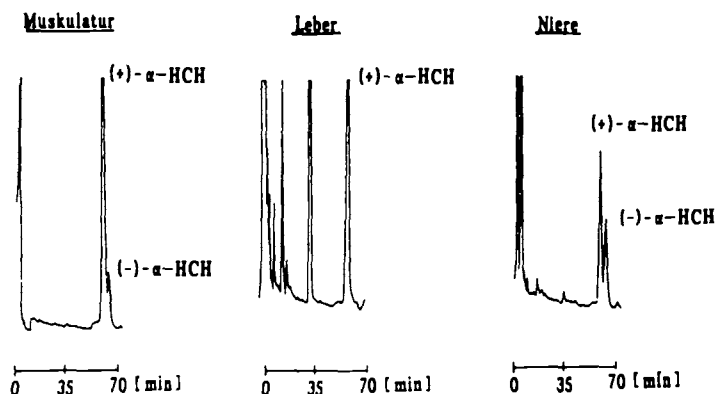


Abb. 2. Vergleich der Chromatogramme von Extrakten aus Muskulatur, Leber und Niere der Eiderente. 60 m Glaskapillare mit Heptakis(3-*O*-butyryl-2,6-di-*O*-pentyl)- β -cyclodextrin als chirale stationäre Phase, Säulentemperatur 423 K isotherm, Trägergas 100 kPa Helium, On-Column-Injektion, elektrochemische Detektion.

Eine genaue Erklärung für das Auftreten unterschiedlicher Enantiomerenanteile an α -HCH in den Organen der Eiderente kann derzeit noch nicht gegeben werden. Es ist aber davon auszugehen, daß die Ursache unter anderem in der unterschiedlichen physiologischen Funktion der Organe zu suchen ist. Muskulatur und Niere mit ihrer Hauptfunktion Lokomotion bzw. Exkretion können, bei einem Anteil an etwa 2% extrahierbaren Lipiden, auch als Speicherorgane für lipophile Schadstoffe wirken. Die Leber hat, bei einem Anteil von etwa 2.5% extrahierbarer Matrix, als „Entgiftungsorgan“ neben der Speicherung von körperföhrdenden Stoffen auch die Aufgabe der Metabolisierung, also der Veränderung in körpervetragliche oder ausscheidbare Stoffe. Da in der Leber der Eiderente fast enantiomerenreines (+)- α -HCH gefunden wurde, kann man vermuten, daß (–)- α -HCH im Organismus der Eiderente enzymatisch leichter abbaubar ist als das (+)-Enantiomer. Ein derartiger, nahezu enantioselektiver Abbau ist bei biogenen organischen Verbindungen bereits bekannt, für synthetische Substanzen nun jedoch erstmals nachgewiesen worden.

Experimentelles

Die untersuchten Tiere stammen aus dem Naturschutzgebiet Oehe/Schleimünde an der deutschen Ostseeküste. Es wurden ausschließlich Organproben von gesunden Tieren entnommen, die sich beim Tauchen in von den Fischern dieses Gebietes ausgebrachten Stellnetzen verfangen hatten und ertrunken waren. Die jeweiligen Gewebeproben wurden mit der dreifachen Menge an wasserfreiem Natriumsulfat homogenisiert. Von dem so erhaltenen Pulver wurden 60 g mit 80 ng des internen Standards ϵ -HCH versetzt und anschließend in einer Soxhlet-Apparatur 8 h mit 100 mL hochreinem *n*-Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde bei 360 mbar und 313 K auf 5 mL eingengt und auf eine Säule von partiell desaktiviertem Aluminiumoxid (5% Wasser) gegeben. Nach Eluieren mit 70 mL hochgereinigtem *n*-Hexan wird auf 0.4 mL eingengt. Von dieser Lösung wurden jeweils 0.2 mL auf einer LiChrosorb 100 Si-Säule (Merck) mit HPLC aufgetrennt und die α -HCH-Fraktion gaschromatographisch vermessen (Vega Gaschromatograph der Fa. Carlo Erba, 60 m Glaskapillarsäule mit Heptakis-(3-*O*-butyryl-2,6-di-*O*-pentyl)- β -cyclodextrin als chirale stationäre Phase, Ofentemperatur 423 K isotherm; Trägergas 100 kPa Helium, „On-Column“-Injektion, elektrochemische Detektion. Insgesamt wurden die Organe von sechs Eiderenten untersucht, so daß diese ersten Ergebnisse als hinreichend gesichert angesehen werden können.

Eingegangen am 19. September 1990 [Z 4188]

CAS-Registry-Nummern:

(+)- α -HCH, 119911-69-2; (–)- α -HCH, 119911-70-5, α -HCH, 319-84-6; (\pm)- α -HCH, 60291-32-9; (+)- α -HCH, 119911-69-2; (–)- α -HCH, 119911-70-5.

- [1] W. A. König, R. Krebber, P. Mischnick, *J. High Res. Chromatogr.* 12 (1989) 732; W. A. König, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 471; V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* 102 (1990) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 939, zit. Lit.
- [2] J. Faller, H. Hühnerfuss, W. A. König, P. Ludwig, *Mar. Pollut. Bull.*, im Druck.

Ein Cluster mit dreifach facial-verbrückendem Trimethylenmethan-Liganden: Struktur und Bindungsverhältnisse von $\{[\text{Rh}(\text{cod})]_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_3)\}^{**}$

Von Gerhard E. Herberich*, Ulli Englert, Lars Wesemann und Peter Hofmann*

Trimethylenmethan(TMM)-Komplexe sind in großer Vielfalt bekannt^[1] und wichtige Zwischenstufen in organischen Synthesen^[1,2]. Sie sind fast immer einkernig wie der Eisenkomplex $[(\eta^4\text{-tmm})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ^[3]. Selten tritt der TMM-Ligand verbrückend auf wie im Zweikernkomplex $[(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3\text{-tmm})\text{Ru}_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Cp}_2](\text{Ru}-\text{Ru})$ ^[4]. Wir berichten hier über das erste Beispiel einer facial verbrückenden Koordination an einen *triangulo*- M_3 -Cluster.

Die Komplexierung von $\text{Li}_2[\text{TMM}] \cdot 2 \text{ TMEDA}$ ^[5] mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ ergibt ein labiles Primärprodukt, bei dem es sich wahrscheinlich um **1** handelt. Beim Zerfall in Lösung bildet **1** den neuartigen Dreikernkomplex **2**.



Im Komplex **2** (Abb. 1)^[6] liegt ein gleichseitiges Rh_3 -Dreieck $d_{\text{Rh}-\text{Rh}} = 298 \text{ pm}$ ^[7] vor. Dieses wird auf der einen

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. U. Englert, Dr. L. Wesemann
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Prof. Dr. P. Hofmann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Seite von einem nahezu planaren TMM-Liganden überdacht; C 0 ist um 5.4 pm aus der Ebene C 1, C 2, C 3 vom Metall weg ausgelenkt. Auf der anderen Seite des Rh₃-Dreiecks konnte ein dreifach verbrückender Hydrido-Ligand lokalisiert werden^[8]. Dieser μ_3 -H-Ligand erscheint im ¹H-NMR-Spektrum wegen der Kopplung mit den Rh-Kernen als Quartett bei $\delta = -13.4$. **2** weicht deutlich von idealisierter C_{3v}-Symmetrie ab. Der TMM-Ligand steht nicht auf Deckung zum Rh₃-Dreieck, sondern ist um 19° verdreht. Die COD-Ringe sind bezüglich der Rh₃-Ebene um 34° vom TMM weg gekippt und um 21° um ihre C₂-Achse gedreht.

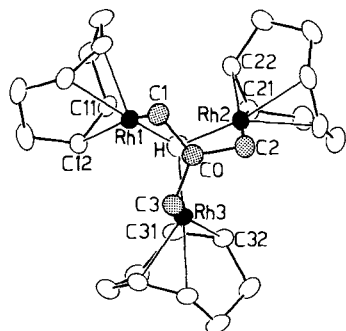
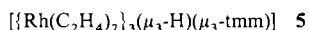


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Rh1-Rh2 297.7(1), Rh2-Rh3 298.1(1), Rh3-Rh1 297.7(1), Rh1-H 167(3), Rh2-H 187(3), Rh3-H 196(3), Rh1-C1 213.2(3), Rh2-C2 212.8(2), Rh3-C3 213.8(3), C0-C1 142.2(4), C0-C2 143.2(4), C0-C3 143.0(4); Rh2-Rh1-Rh3 60.08(1), Rh1-Rh2-Rh3 59.96(1), Rh1-Rh3-Rh2 59.96(1), C1-Rh1-H 101(1), C2-Rh2-H 99.5(9), C3-Rh3-H 97.8(9), C1-C0-C2 120.5(2), C1-C0-C3 119.2(2), C2-C0-C3 119.9(2), Rh1-C1-C0 97.7(2), Rh2-C2-C0 98.0(2), Rh3-C3-C0 96.1(2).

2 ist ein diamagnetischer 44e-Cluster; nach der 18e-Regel wäre eine 48e-Konfiguration zu erwarten. **2** kann im Rahmen des Fragment-Grenzorbital-Formalismus^[9] als trinucleares Metallkomplexfragment $[\text{Rh}(\text{cod})]_3^{\oplus}$ mit insgesamt 26 d-Valenzelektronen beschrieben werden, das mit dem 6π -Liganden TMM²⁻ sowie einem μ_3 -verbrückenden H⁺ wechselwirkt^[10]. Die Grenzorbitale des $[\text{Rh}(\text{cod})]_3^{\oplus}$ -Bausteins lassen sich dabei auf die charakteristischen ML₂-Orbitale^[11] dreier $[\text{Rh}(\text{cod})]$ -Fragmente zurückführen, die für das vereinfachte Modell $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **3** mit C_{2v}-Symmetrie (MO-Schema A in Abb. 2) wiedergegeben sind.

Die Kombination der MOs dreier $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ -Einheiten **3**^[12] ergibt das MO-Schema **B** für $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_3^{\oplus}$ **4**, wie es sich aus Extended-Hückel(EH)-Modellrechnungen^[13] ergibt, in denen **4** und der komplette Modell-Cluster **5**



(Abb. 2, MO-Schema C) C_{3v}-Symmetrie aufweisen; dabei sind die $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ -Fragmente wie die $[\text{Rh}(\text{cod})]$ -Einheiten von **2** bereits nach der von TMM abgewandten Seite des Metalldreiecks gekippt, aber die Doppelbindungen liegen noch parallel zur Rh₃-Ebene. Aus den Grenzorbitalen b₂ (xz, z) und 3a₁ (sp-Hybrid) der $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ -Einheiten **3** resultieren die Valenz-MOs 1a₁, 1e, 2a₁ und 2e von **4**.^[12] Vier davon, nämlich 1a₁ (HOMO von **4**) und die leeren MOs 1e_s, 1e_a und 2a₁, sind aufgrund ihrer relativen Energie und ihren Symmetrieeigenschaften ideal zur Wechselwirkung mit den besetzten π -MOs π_1 , π_{2s} , π_{2a} von TMM²⁻ und dem leeren 1s-AO eines H⁺ (**D** in Abb. 2) geeignet^[14]. Für **5** ergibt sich somit das MO-Schema C, das mit einem HOMO-LUMO-Abstand von über 1.7 eV die stabile, diamagnetische Closed-Shell-Elektronenkonfiguration von **2** widerspiegelt, die bei der gegebenen Elektronenzahl erst durch die zusätzliche μ_3 -H-Verbrückung möglich wird^[15]. Die drei niedrigsten unbesetzten Orbitale von **5** sind Linearkombinationen von 5p-AOs der Rh-Zentren in der Rh₃-Ebene, an jedem Rh-Atom vergleichbar dem LUMO mononuclearer, quadratisch-planarer d⁸-Komplexe. Dort sind 16 statt 18 Valenzelektronen üblich; für die Cluster **5** und **2** ist die passende Zahl bereits bei 44 (statt 48) erreicht^[16].

Die in **2** gefundene, von **5** abweichende Verzerrung und Symmetrierniedrigung nach C₃ spielt für die Elektronenkonfiguration dieses TMM-Clustertyps keine entscheidende Rolle. Eine C_{3v}-Symmetrie in **5** (TMM auf Deckung zum Rh₃-Dreieck) hätte zu kurze H-H-Abstände vor allem zwischen den *endo*-H-Atomen der C=C-Einheiten auf der Hydridseite zur Folge. Dies gilt entsprechend auch für **2**. Die Geometrieoptimierung an **5**, in Schema 1 durch **6** dargestellt^[17], ergibt eine mit dem realen Cluster nahezu identische Geometrie im Grundzustand. Die Verzerrung des $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_3(\mu_3\text{-H})]$ -Fragmentes nach C₃ verursacht ihrerseits die 19°-Drehung des planaren TMM-Liganden über dem Rh₃-Dreieck, um die optimale Überlappung zwischen den Rh-Atomen und den C-Atomen des TMM-Liganden zu

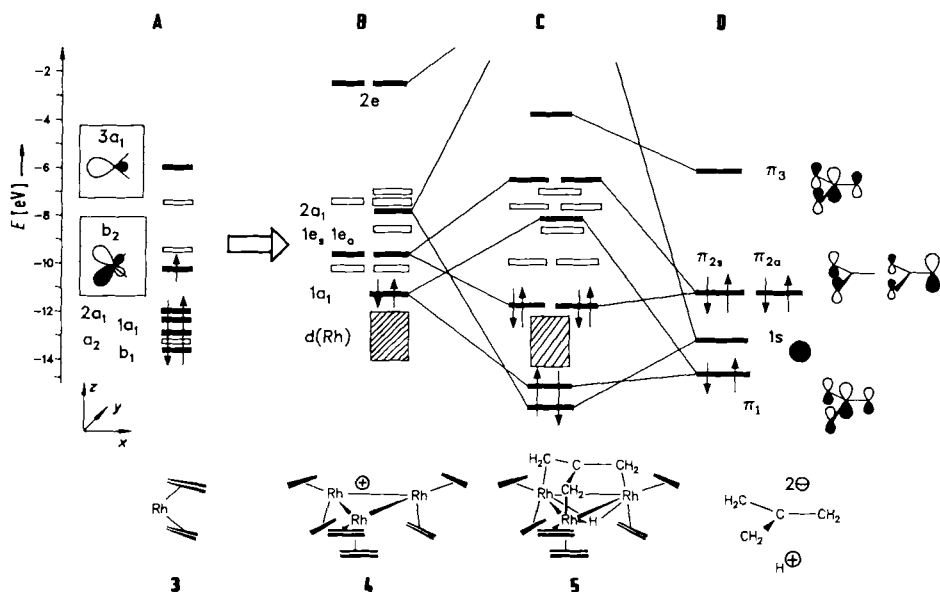
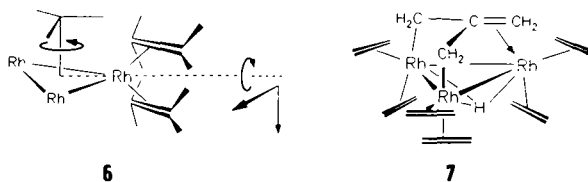


Abb. 2. A: Valenzorbitale eines gewinkelten $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ -Fragmentes **3** (C_{2v}-Symmetrie, EH-Rechnung); mager gezeichnete Energieniveaus: [12]. B: MO-Schema des trimeren Bausteins **4** (C_{3v}-Symmetrie). C: MO-Schema für **5** (C_{3v}-Symmetrie) aus der Wechselwirkung von **4** mit den MOs von TMM²⁻ und H⁺, gezeigt im MO-Schema D.



Schema 1. Zur Erläuterung siehe Text und [17].

erhalten. Einer vollständigen Rotation des TMM-Liganden würde nach den Rechnungen für **5** eine Rotationsbarriere von etwa 50 kcal mol⁻¹ entgegenstehen. Diese hohe Barriere ist die Konsequenz der Bindungsverhältnisse (MO-Schema C in Abb. 2), wonach **5** durch drei entartete Grenzstrukturen vom Typ **7** wiedergegeben werden kann.

Aus der Elektronenkonfiguration von **2** können verwandte *triangulo*-Cluster (z. B. mit Heteroanaloga von TMM oder mit anderen ML₂-Fragmenten) abgeleitet werden, deren Synthese eine interessante Herausforderung ist.

Experimentelles

1: 0,625 g (3,39 mmol) Li₂[C(CH₃)₃]₂ · 2 TMEDA^[5] werden in THF bei -78 °C mit 1,67 g (3,39 mmol) [RhCl(cod)]₂ umgesetzt. Man läßt die Temperatur auf 20 °C ansteigen und rührt noch 1 h. Abziehen des THF und Filtrieren des in Toluol gelösten Rückstands durch wenig Kieselgur ergibt eine dunkelrote Lösung von **1**, welches bei -20 °C aus Toluol/Hexan kristallisiert wird. **1** ist nicht lagerfähig, und zersetzt sich in Lösung bei 20 °C innerhalb von 10 h. ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆, TMS int.): δ = 4,6 (s, br, 8 HC =), 2,0 (s, br, 8 CH₃), 1,6 (s, TMM).

2: Aus Lösungen von **1** in Toluol/Hexan kristallisiert **2** bei 20 °C innerhalb von 24 h in dunkelroten, luftbeständigen Kristallen. **2** zersetzt sich in Lösung innerhalb von 50 h. ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]Toluol, TMS int., wegen geringer Löslichkeit nicht vollständig auszuwerten): δ = 4,6 (s, br, 12 HC =), 2,1 (s, br, 12 CH₃ aus COD), 2,2–0,9 (mehrere Signale, TMM nicht identifizierbar), -13,4 (q, ¹J(¹⁰³Rh-¹H) = 14 Hz, μ₃-H).

Eingegangen am 19. Oktober 1990 [Z 4243]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131833-02-8; **2**, 131863-68-8; **3**, 66454-32-8; **4**, 131833-03-9; **5**, 131863-69-9; Li₂[C(CH₃)₃]₂ · 2 TMEDA, 107901-60-0; [RhCl(cod)]₂, 12092-47-6.

- [1] M. D. Jones, R. D. W. Kemmitt, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987) 279.
- [2] B. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1.
- [3] G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3172; A. Almenningen, A. Haaland, K. Wahl, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1145.
- [4] M. J. Fildes, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, M. L. Turner, M. I. Yates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1680.
- [5] J. Klein, A. Medlik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 275.
- [6] ENRAF-Nonius CAD4, Mo_{Kα}-Strahlung, Messung bei 293 K. **2**: P₁ (Nr. 2), *a* = 1213,8(1), *b* = 1264,5(2), *c* = 1150,5(2) pm, *α* = 113,50(2), *β* = 97,18(1), *γ* = 112,20(1); *V* = 1,4181(5) nm³, *Z* = 2, *ρ*_{calc} = 1,612 g cm⁻³, Kristall 0,5 × 0,1 × 0,1 mm; empirische Absorptionskorrektur nach der PSI-Scan-Methode, 5874 unabhängige Reflexe, davon 5484 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*) im Bereich 6 < *θ* < 27° verwendet; Nichtwasserstoffatome anisotrop, μ₃-H-Atom isotrop verfeinert, übrige H-Atome mit einer Ausnahme gefunden, aber in der Verfeinerung nur mitgeführt, Korrektur für Sekundärestinktion; *R* = 0,027, *R*_w = 0,045 (statistische Gewichtung), 285 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55097, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) 271,5, 273,0 pm (2 ×) für [(μ₃-H)(μ₃-Cp)(RhCp)₃]; O. S. Mills, E. F. Paulus, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 587; b) 280,2 (4 ×), 297,1 pm (2 ×) für [(μ₃-H)Rh(cod)]₃; M. Kulzick, R. T. Price, E. L. Muetterties, *Organometallics* **1** (1982) 1256; c) 261,0 (2 ×), 282,9 pm (4 ×) für [(μ₃-H)Rh(η³-C₃Me₃)₃][BF₄]; J. S. Ricci, T. F. Koetzle, R. J. Goodfellow, P. Espinet, P. M. Maitlis, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1828.
- [8] 185–187 pm für [(μ₃-H)Rh(η⁵-C₃Me₃)₃][BF₄], durch Neutronenbeugung; [7c].
- [9] R. Hoffmann, *Science (Washington DC)* **211** (1981) 995; T. A. Albright, *Tetrahedron* **38** (1982) 1339; R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711, zit. Lit.
- [10] Zur Betrachtung von Hydridoclustern als protonierte anionische Clustersysteme: R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6088.

- [11] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985, S. 364 ff.
- [12] Die zwischen 1b₁ und a₂ sowie zwischen b₂ und 3a₁ mager gezeichneten drei MOs von **3** sind nahezu vollständig als π- und π*-Orbitale der Olefinliganden sowie metallzentrierte p-AO-Anteile von Rh zu bezeichnen. Von diesen MOs leiten sich entsprechende Orbitale des trimeren Bausteins **4** ab, die für die Bindung von TMM und H keine direkte Rolle spielen und auch im Gesamtcluster (Abb. 2, MO-Schema C) fast unbeeinflusst wieder auftauchen. Die schraffierten Blöcke in **B** und **C** entsprechen dabei je 15 MOs (12 mit Rh-d-Charakter), die aus den fünf niedrigsten Orbitalen von **3** (MO-Schema A) resultieren.
- [13] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397; R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **36** (1962) 2179, 3489; *ibid.* **37** (1962) 2872. H_{ij}-Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3686. Wellenfunktionen und Ionisierungspotentiale von Rh: A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 29. Modellgeometrien: adaptiert aus der Struktur von **2**.
- [14] Die MOs π₃ und 2e bzw. **3** von TMM spielen für die Bindungsverhältnisse in **5** und **2** keine dominante Rolle.
- [15] Ohne Anlagerung von μ₃-H[±], d. h. formal ohne den Transfer von zwei Elektronen des Clustergerüsts zum (in **2** hydridischen) μ₃-H-Atom, hätte ein zweifach reduziertes **4** oder ein dazu isoelektronisches System, obwohl auch isoelektronisch zu **5**, zwei Elektronen im zweifach entarteten LUMO (MO-Schema B). Dies entspräche einem offenschaligen Triplett- oder einem Jahn-Teller-instabilen Singulett-Zustand.
- [16] Auch bei Vollbesetzung der beiden LUMO-Niveaus im MO-Schema C (48 VE) sollte wegen ihres Rh-Rh-bindenden Charakters und des großen Abstandes zum nächsthöheren (Rh-Rh-antibindenden) MO noch eine stabile Elektronenkonfiguration vorliegen.
- [17] Die drei [Rh(C₂H₄)₂]-Einheiten von **5** relaxieren in den Modellrechnungen unter Beibehaltung der C_{3v}-Symmetrie des Gesamtclusters (den Pfeilen in **6** entsprechend) durch Kippen in Richtung Hydrid, gleichsinnige Seitwärts-Auslenkung und Drehung um ihre lokalen C₂-Achsen, was die Drehung des TMM um die C₃-Achse bedingt. Die geometrieoptimierte Struktur von **5** entspricht dem räumlichen Bau von **2**.

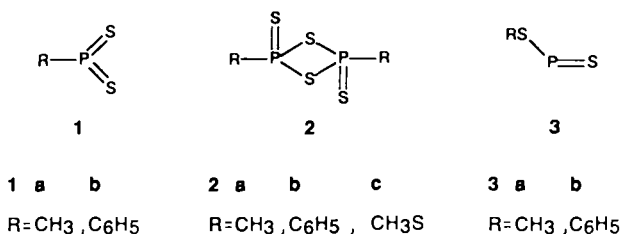
RS-P=S in der Gasphase – erstmalige Erzeugung von (Organothio)thioxophosphanen**

Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen*, Heike Renneberg, Johan K. Terlouw und Herman C. Visser

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Organodithioxophosphorane RP(=S)₂ **1** entstehen durch Erhitzen ihrer Dimere, der Dithiadiphosphetandisulfide [RP(S)₂]₂ **2**, im Vakuum^[1]. Als Liganden können sie in Komplexen stabilisiert werden^[2], mit R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂ (Supermesityl) läßt sich monomeres **1** kinetisch stabilisieren und in Substanz isolieren^[3].

Darüber hinaus werden Verbindungen des Typs **1** als Intermediate bei Synthesen mit Lawesson-Reagens (**2**: R =



[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. H. Keck, Dipl.-Chem. H. Renneberg
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf 1

Prof. Dr. J. K. Terlouw
McMaster University, Department of Chemistry
1280 Main Street West, Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Kanada)
H. C. Visser
Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht (Niederlande)

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