

unter Röhren eine klare Lösung von 306 mg (1.536 mmol) Me_3SnCl in 12 mL H_2O getropft. Ausbeute nach Aufarbeitung wie oben: 320 mg (0.352 mmol, 92% d. Th.). – Einkristallzüchtungen von **5** gemäß Gleichung (b), jedoch mit 3- bis 5fach verdünnteren Lösungen. Ein analytisch und spektroskopisch von **5** nicht unterscheidbares Isotopomer [$(n\text{Bu}_4)_{0.5}(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{D}_2\text{O}$] wurde gemäß Gleichung (b) in D_2O erhalten.

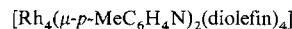
- [7] Kristalldaten von **5**: $\text{C}_{24.5}\text{H}_{51.5}\text{N}_{0.5}\text{OFeSn}_{3.5}$, $M_r = 924.48 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, $P2_12_12$ ($h00$ nur für $h = 2n$; $0k0$ nur für $k = 2n$ erfüllt); $a = 1351.4(5)$, $b = 2636.3(10)$, $c = 1096.2(5)$ pm, $V = 3905(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.572 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1812$. Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $T = 23^\circ\text{C}$, 2θ -Bereich: 4° – 50° , 3880 symmetriuneabhängige Reflexe (gesamt 4049), Daten/Restraints/Parameter: 3859/0/333. Direkte Methoden, SHELXTL PLUS (VMS), Verfeinerung mit SHELXL93 (VMS). $R_I = 0.0554$, $wR_2 = 0.1554$, Flack-Parameter: $-0.02(10)$. Pulverdiagramm berechnet mit SHELXT/XPOW; 2θ -Bereich 0° – 35° . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404541 angefordert werden.
- [8] a) U. Behrens, A. K. Brimah, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 325; S.-I. Nishikiori, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1994**, 1199.
- [9] A. K. Brimah, E. Siebel, R. D. Fischer, N. A. Davies, D. C. Aupperley, R. K. Harris, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 85.
- [10] J. Lu, W. T. A. Harrison, A. J. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2557.
- [11] S. C. Abrahams, L. E. Zyontz, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5485.
- [12] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1203.
- [13] Rotiert man einen $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Baustein von **5** um seine C1-Fe-C6-Achse (Blickrichtung: C1 → C6) im Uhrzeigersinn, so geht C2 in C3, C3 in C4 und C4 in C5 über.
- [14] $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Werte [cm^{-1}] von **5** (mit C^{14}N -/ C^{15}N), IR: 2027 m/1997 s, 2045 m/2014 s, 2065 s/2098 s, 2095 s/2063 s, 2102 sh, 2130 m/2098 s; Raman: 2026 m/1999 m, 2045 s/2020 m, 2065 s/2042 m, 2095 m/2070 s, 2100 s/2070 s, 2130 m/2101 s. Vergleichsdaten von **4** (nur C^{14}N), IR: 2052 s, 2065 s; Raman: 2071 m, 2081 s, 2120 s.
- [15] Für CD- und NLO-Studien erwiesen sich die Einkristalle als noch zu klein.
- [16] Hinsichtlich früherer CP-MAS-NMR-Studien vgl. [4] sowie: U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Aupperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718.
- [17] Mit über 90%iger ^{15}N -Anreicherung wurde **5** nur nach Gleichung (a) hergestellt. Hier erschienen – trotz ausgezeichneter Elementaranalysen – stets noch einige überraschend intensive Cyanid- ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Signale des Edukts **6**.
- [18] a) Vgl. hierzu Lit. [4] sowie: R. K. Harris, M. M. Sünnetçioğlu, R. D. Fischer, *Spectrochim. Acta* **1994**, *50A*, 2069. b) Überraschend verschiebt sich beim Abkühlen die Lage des einen Signals kontinuierlich von $\delta = 2.2$ (25°C) nach $\delta = 1.1$ (-115°C).
- [19] Komplexe mit CNER_3 -Liganden ($\text{E} = \text{Sn, Pb}$) siehe: M. Moll, H.-J. Seibold, W. Popp, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 193.
- [20] Bislang in trigonal-bipyramidalen $\{\text{Me}_3\text{SnX}(\text{H}_2\text{O})\}$ -Fragmenten gefundene Sn-O-Abstände liegen zwischen 225.4 pm ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ [21]) und 245.1 pm ($\text{X} = \text{NCF}$ [22]). Der große Sn-O-Bindungsängenunterschied in der ioni-schen Verbindung $\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{OH}\}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2\}$ mit $\text{Sn}-\text{O}(\text{H}) = 211.8(2)$ /212.6(2) pm bzw. $\text{Sn} \cdots \text{O}(\text{S}) = 253.3(2)/268.2(2)$ pm [23] erscheint uns erwähnenswert.
- [21] A. Blaschette, D. Schomburg, E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *571*, 75.
- [22] M. Adam, A. K. Brimah, R. D. Fischer, X.-F. Li, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1597.
- [23] A. Blaschette, E. Wieland, P. G. Jones, I. Hippel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 55.
- [24] Weitere Vergleichsdaten finden sich u.a. in: L. Jäger, B. Freude, A. Krug, H. Hartung, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 163, zit. Lit.
- [25] Aus der asymmetrischen Einheit folgen allerdings (abweichend von Tabelle 1) die relativen Häufigkeiten: $\text{Sn1:Sn2:Sn3:Sn4} = 0.5:1:1:1$.
- [26] δ -Werte im ^{13}C -NMR-Spektrum von ca. 190 sind im Fall einiger CNSnR_3 - und CNPbR_3 -Komplexe tatsächlich gemessen worden [19].
- [27] Hauptgrund hierfür ist wohl die für $\text{Me}_3\text{Sn}^{IV}$ -Derivate sehr attraktive Koordinationszahl fünf.
- [28] Interessanterweise ist gerade die Fe-C2-Bindung geringfügig kürzer als die übrigen Fe-C-Bindungen von **5** (Fe-C2 187.6(13) pm, sonst 189.7(15)–193.2(14) pm).
- [29] Für $m = 1$ [5] sowie für **3** und **5** fanden wir x -Werte zwischen 0.5 und 1.0; bemerkenswert erscheint auch, daß mit $\text{M} = \text{Ru}$ (anstelle von Fe) kein echtes Ru-Homologes von **5** entsteht.

Reversible Bildung eines Organoimido-tetrarhodium-Clusters mit floßartiger Struktur durch Wanderung eines RhL_n^+ -Komplexfragmentes**

Cristina Tejel, You-Mao Shi, Miguel A. Ciriano*, Andrew J. Edwards, Fernando J. Lahoz und Luis A. Oro*

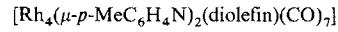
Zu den allgemein anwendbaren Darstellungsmethoden von Clustern gehört die Abspaltung von Liganden, wobei Zentren mit Elektronenmangel entstehen, welche die Bildung von Metall-Metall-Wechselwirkungen begünstigen^[1]. Umgekehrt führt eine Erhöhung der Elektronenzahl des Clusters durch Addition von Elektronen, entweder durch Reduktion oder Addition eines Liganden, normalerweise zur Spaltung von Metall-Metall-Bindungen^[2]. Wir beschreiben hier eine ungewöhnliche reversible Reaktion, bei der die Addition eines ungeladenen Zwei-Elektronen-Donors an ein Metallzentrum eines vierkernigen Komplexes durch Wanderung eines Komplexfragmentes zur Bildung von drei neuen Metall-Metall-Bindungen führt. Somit stehen dem Komplexfragment mehrere Donorstellen des Clusters zur Verfügung, und es kann durch Addition oder Abspaltung eines Zwei-Elektronen-Donors von einer Seite zur anderen wandern.

Kürzlich beschrieben wir die Darstellung und Struktur der 60-Elektronen-Cluster **1** und **2** (cod = 1,5-Cyclooctadien, tbf =



- 1, diolefin = cod
2, diolefin = tbf

Tetrafluorobenzobarrelen), in denen die Organoimidoliganden ein dreieckiges Metallatomgerüst mit einer offenen Kante überbrücken; das vierte Metallatom ist η^5 an den Arenring gebunden und nicht an den Clusterbindungen beteiligt^[3]. Umsetzungen von **1** und **2** mit Kohlenmonoxid unter Atmosphärendruck bei 55°C bzw. bei Raumtemperatur in Toluol ergeben überraschenderweise die Cluster **3** bzw. **4** (Schema 1), die als



- 3, diolefin = cod
4, diolefin = tbf

dunkelrote, kristalline Feststoffe in 85% Ausbeute isoliert wurden (spektroskopische Daten der neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). In **4** (Abb. 1) bilden die Metallatome eine planare, schmetterlingsförmige Anordnung, bei der zwei Rh_3 -Dreiecke über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Eines der Dreiecke ist durch zwei *para*-Tolylimido-Liganden überkappt, wodurch eine trigonale Bipyramide aus drei Rhodium- und zwei Stickstoffatomen entsteht. Das zweite angrenzende Rh_3 -Dreieck ergibt sich aus der Überbrückung einer Rhodium-Rhodium-

[*] Dr. M. A. Ciriano, Prof. L. A. Oro, Dr. C. Tejel, Dr. Y.-M. Shi, Dr. A. J. Edwards, Dr. F. J. Lahoz, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza – C.S.I.C., E-50009 Zaragoza (Spanien), Telefax: Int. + 34/761143

[**] Wir danken der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für die finanzielle Unterstützung (Proyectos PB92-86-C2 und PB94-1186) und für ein Stipendium für Y.-M. S. (beurlaubt vom Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences) sowie dem Human Capital and Mobility Programm (CT93-0347) der Europäischen Gemeinschaft für ein Stipendium für A. J. E.

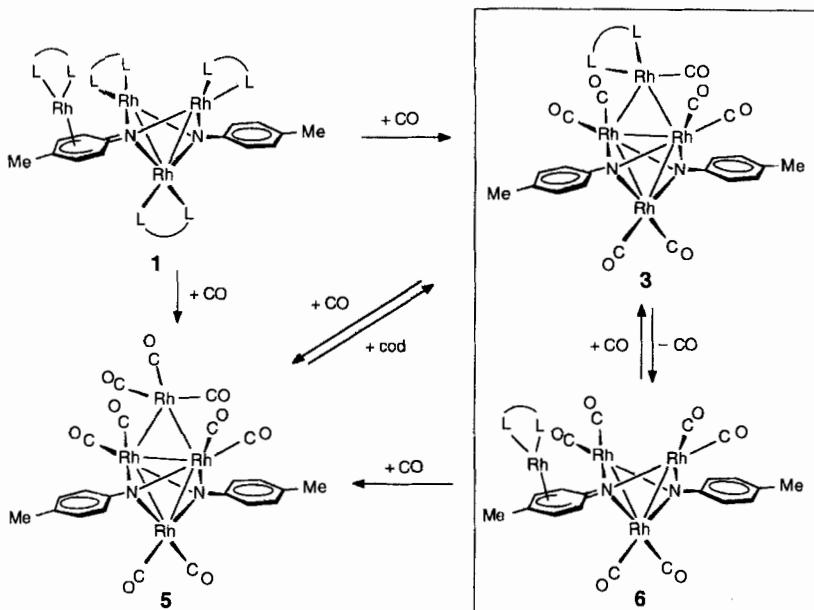
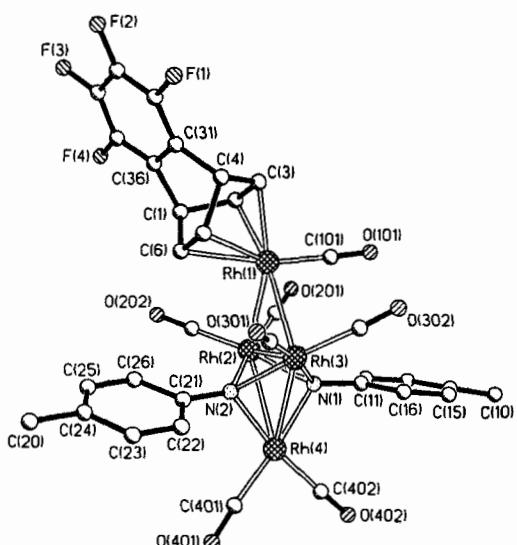
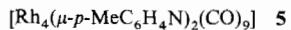
Schema 1. $\text{L} = \text{cod}$.

Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]. Die Angaben in Klammern beziehen sich auf die entsprechenden Werte des zweiten unabhängigen Moleküls in der asymmetrischen Einheit. Rh(1)-Rh(2) 2.864(3) (2.892(3)), Rh(1)-Rh(3) 2.758(2) (2.791(2)), Rh(2)-Rh(3) 2.800(2) (2.812(2)), Rh(2)-Rh(4) 2.895 (2.889(2)), Rh(3)-Rh(4) 2.885(3) (2.849(2)), Rh(2)-N(1) 2.076(14) (2.015(13)), Rh(3)-N(1) 2.057(14) (2.054(14)), Rh(4)-N(1) 2.032(15) (2.051(14)), Rh(2)-N(2) 2.089(13) (2.060(13)), Rh(3)-N(2) 2.052(14) (2.040(14)), Rh(4)-N(2) 2.044(14) (2.055(14)), N(1)-C(11) 1.428(21) (1.414(19)), N(2)-C(21) 1.429(20) (1.439(19)), Rh(2)-Rh(1)-Rh(3) 59.70(6) (59.28(6)), Rh(1)-Rh(2)-Rh(3) 58.25(6) (58.57(6)), Rh(1)-Rh(3)-Rh(2) 62.04(6) (62.15(6)), Rh(3)-Rh(2)-Rh(4) 60.85(6) (59.94(6)), Rh(2)-Rh(3)-Rh(4) 61.21(6) (61.38(6)), Rh(2)-Rh(4)-Rh(3) 57.94(6) (58.68(6)), Rh(2)-N(1)-C(11) 128(1) (132(1)), Rh(3)-N(1)-C(11) 128(1) (119(1)), Rh(4)-N(1)-C(11) 123(1) (124(1)), Rh(2)-N(2)-C(11) 134(1) (127(1)), Rh(3)-N(2)-C(11) 122(1) (127(1)), Rh(4)-N(2)-C(11) 123(1) (125(1)).

Kante durch das vierte Rhodiumatom. Jedes Rhodiumatom in diesem überkappten Dreieck hat zwei terminale CO-Liganden. An das vierte Rhodiumatom ist ein weiterer terminaler CO-Ligand und ein *tfb*-Chelatligand gebunden; es hat eine verzerrt trigonal-bipyramidal Koordinationssphäre. Die Metall-Metall-Abstände, die von 2.758(2) bis 2.895(2) \AA reichen, liegen im üblichen Bereich für eine Metall-Metall-Einfachbindung. Kom-

plex **4** kann als 62-Elektronen-Cluster angesehen werden, wenn man eine schmetterlingsförmige Struktur zugrunde legt^[5], und ist der erste strukturell charakterisierte planare Tetrarhodium-Cluster mit einer floßartigen Struktur (Diederwinkel von 178.4(1) und 171.5(1) $^\circ$ der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit). Eine weitere Besonderheit ist die Koexistenz von formal sieben- und fünffach koordinierten Rhodiumatomen sowie die Anwesenheit von CO- und Diolefinsliganden am selben Rhodiumzentrum. Diese Struktur bleibt in Lösung erhalten, wie anhand von Tieftemperatur- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren von **3** und **4** gezeigt werden konnte. Bei Raumtemperatur haben **3** und **4** allerdings eine fluktuierende Struktur, wahrscheinlich unter Beteiligung eines fünffach koordinierten Rhodiumatoms. Kühlt man eine heiße Lösung der Komplexe **3** und **4** unter CO-Atmosphäre, so wird der Diolefinsligand ausgetauscht, und es entsteht **5**. Diese Reaktio-



nen sind reversibel. Dazu wird einfach Komplex **5** unter Inertgas mit cod oder *tfb* umgesetzt. Komplex **5** ist ein purpurfarbener

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der neuen Verbindungen.

- 3:** IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2062$ (w, CO), 2037 (vs, CO), 2017 (sh, CO), 1987 (m) cm^{-1} ; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = 7.32$ (δ_{A} , 2H, Ph), 6.91 (δ_{B} , $J(\text{A},\text{B}) = 8.3$ Hz, 2H, Ph), 7.19 (δ_{A} , 2H, Ph'), 6.89 (δ_{B} , $J(\text{A},\text{B}) = 8.2$ Hz, 2H, Ph'), 5.74 (brs, 2H, =CH), 4.46 (brs, 2H, =CH), 2.31 (m, 8H, CH_2), 2.24 (s, 3H, Me), 2.22 (s, 3H, Me'); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = 187.9$ (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 65$ Hz, 2CO), 187.4 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 72$ Hz, CO), 187.1 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 70$ Hz, CO), 186.7 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 65$ Hz, 2CO), 186.5 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 69$ Hz, CO), 163.9 (q, $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 1$ Hz, *ipso*-C, Ph), 163.8 (q, $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 1$ Hz, *ipso*-C, Ph'), 132.9 (C4, Ph), 132.7 (C4, Ph'), 127.8 (C3, Ph), 127.4 (C3, Ph'), 122.3 (C2, Ph), 121.7 (C2, Ph'), 116.3 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 4$ Hz, =CH), 74.3 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 12$ Hz, =CH), 31.9 (CH_2), 27.7 (CH_2), 20.1 (Me und Me'); MS (FAB $^+$): m/z (%) 898 ($M^+ - \text{CO}$, 50), 870 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100)
- 4:** IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2067$ (w, CO), 2056 (s, CO), 2046 (s, CO), 2035 (vs, CO), 2032 (m, CO), 1996 (m, CO), 1985 (m) cm^{-1} ; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = 7.36$ (δ_{A} , 2H, Ph), 6.94 (δ_{B} , $J(\text{A},\text{B}) = 8.3$ Hz, 2H, Ph), 7.15 (δ_{A} , 2H, Ph'), 6.86 (δ_{B} , $J(\text{A},\text{B}) = 8.2$ Hz, 2H, Ph'), 5.51 (brs, 2H, CH), 5.23 (m, 2H, =CH), 4.42 (m, 2H, =CH), 2.26 (s, 3H, Me), 2.16 (s, 3H, Me'); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = 189.3$ (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 70$ Hz, CO), 187.9 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 64$ Hz, 2CO), 187.5 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 71$ Hz, CO), 187.0 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 70$ Hz, CO), 186.4 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 65$ Hz, 2CO), 164.5 (q, $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 1$ Hz, *ipso*-C, Ph), 163.7 (q, $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 1$ Hz, *ipso*-C, Ph'), 133.4 (C4, Ph), 133.3 (C4, Ph'), 128.3 (C3, Ph), 127.8 (C3, Ph'), 122.5 (C2, Ph), 121.7 (C2, Ph'), 99.6 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 4$ Hz, =CH), 52.3 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 11$ Hz, =CH), 40.5 (CH), 20.3 (Me), 20.2 (Me'); MS (FAB $^+$): m/z (%) 1016 ($M^+ - \text{CO}$, 52), 988 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100)
- 5:** IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2081$ (m, CO), 2062 (s, CO), 2048 (vs, CO), 2029 (m, CO), 2008 (m) cm^{-1} ; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 223 K): $\delta = 7.30$ (δ_{A} , 4H, Ph), 6.91 (δ_{B} , $J(\text{A},\text{B}) = 8.3$ Hz, 2H, Ph), 2.25 (s, 6H, Me); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 223 K): $\delta = 193.5$ (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 56$ Hz, 2CO), 185.5 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 63$ Hz, 4CO), 185.3 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 72$ Hz, 2CO), 175.3 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 77$ Hz, CO), 163.8 (q, $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 1$ Hz, *ipso*-C, Ph), 134.7 (C4, Ph), 128.1 (C3, Ph), 121.9 (C2, Ph), 20.7 (Me); MS (FAB $^+$): m/z (%) 846 ($M^+ - \text{CO}$, 35), 818 ($M^+ - 2\text{CO}$, 75), 790 ($M^+ - 3\text{CO}$, 45), 762 ($M^+ - 4\text{CO}$, 40), 734 ($M^+ - 5\text{CO}$, 70), 706 ($M^+ - 6\text{CO}$, 65), 678 ($M^+ - 7\text{CO}$, 60), 622 ($M^+ - 9\text{CO}$, 100)
- 6:** IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2029$ (s, CO), 1973 (s) cm^{-1} ; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.27$ (δ_{A} , 2H, Ph), 6.85 (δ_{B} , $J(\text{A},\text{B}) = 8.5$ Hz, 2H, Ph), 6.52 (δ_{A} , 2H, Ph'); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 189.4$ (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 66$ Hz, 3CO), 189.1 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 73$ Hz, 3CO), 166.5 (q, $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 1$ Hz, *ipso*-C, Ph), 156.6 (m, *ipso*-C, Ph'), 131.4 (C4, Ph), 127.9 (C3, Ph), 123.1 (q, $^3J(\text{Rh},\text{C}) = 1$ Hz, C2, Ph), 111.3 (d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 3$ Hz, C4, Ph'), 103.8 (d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 3$ Hz, C3, Ph'), 99.2 (dq, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 3$ Hz, $^3J(\text{Rh},\text{C}) = 1$ Hz, C2, Ph'), 81.3 (d, $J(\text{Rh},\text{C}) = 13$ Hz, =CH), 31.8 (CH_2), 20.5 (Me), 18.6 (Me'); MS (FAB $^+$): m/z (%) 898 ($M^+ + 50$), 870 ($M^+ - 2\text{CO}$, 75)

[a] a bezieht sich auf das $[\eta^5\text{-}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{N})\text{Rh}(\text{cod})]$ -Komplexfragment.

Feststoff und wurde in 70% Ausbeute isoliert. Er hat eine floßartige Struktur, ähnlich der von Komplex **4**, und wurde durch Vergleich spektroskopischer Daten charakterisiert. Bei Raumtemperatur spaltet Komplex **3** bei Stehenlassen in Toluol langsam CO ab, und es entstehen schwarze Kristalle von **6**.

[Rh₄(μ -*p*-MeC₆H₄N)₂(cod)(CO)₆] **6**

Komplex **6** ist ein 60-Elektronen-Cluster mit einer ähnlichen Struktur wie **1**, gemäß ¹³C{¹H}-, ¹H-NMR- und IR-Spektren. Komplex **6** ist das noch fehlende Glied der schrittweisen Carbonylierung von **1** nach **5**, da eine Reaktion mit CO zu **3** oder **5** stattfindet (je nach Reaktionsbedingungen). Die Auswirkungen der reversiblen Reaktion **3** \rightleftharpoons **6** (Schema 1) sind bemerkenswert. Unter Addition von CO an Komplex **6** wandert ein [Rh(cod)(CO)]-Fragment von der η^5 -Aren-Koordinationsstelle zum dreikernigen Metallgerüst. Diese Beweglichkeit des Metalls ist mit der Bildung von drei Metall-Metall-Bindungen verbunden, trotz der Erhöhung der Elektronenzahl des Clusters um zwei. Umgekehrt bilden sich bei der Abspaltung von CO, normalerweise mit einer Erhöhung der Zahl der Metall-Metall-Wechselwirkungen verbunden, das dreikernige Metallgerüst und die η^5 -Aren-Koordinationsstelle wieder zurück. Dabei werden die drei Metall-Metall-Bindungen gebrochen. Dieses Verhalten kann als „Erkennen“ der zwei Donorstellen im Cluster durch das Komplexfragment erklärt werden, das durch die Addition eines Zwei-Elektronen-Donorliganden gesteuert wird. Das 12-Elektronen-Komplexfragment [Rh(cod)]⁺ koordiniert bevorzugt am Arenring, um eine elektronische Sättigung zu erreichen. Nach Addition eines CO-Liganden wird jedoch das resultierende T-förmige 14-Elektronen-Komplexfragment [Rh(cod)(CO)]⁺ bevorzugt an zwei Rhodiumatomen des dreikernigen Metallgerüstes koordinieren. Daraus ergibt sich das ungewöhnliche Donorverhalten zweier Metallatome eines dreikernigen Metallgerüstes. Tatsächlich kann das dreikernige Imido-Metall-Gerüst als „Ligand“ mit zwei möglichen Donorstellen angesehen werden, welcher ein einkerniges Komplexfragment bindet. Ein ähnlicher Vorschlag zur Bindung einer Pt₃-Einheit als Donor an ein Re(CO)₃-Komplexfragment im Cluster [Pt₃(μ -Re(-CO)₃)(μ -dppm)₃]⁺ (dppm = Bis(diphenylphosphano)methan) wurde kürzlich geäußert^[6]. Momentan untersuchen wir die Reaktivität dieser Organoimido-Cluster und gehen der Frage nach, ob sich aus diesen auch höherkernige Cluster herstellen lassen.

Eingegangen am 23. Februar 1996 [Z 8850]

Stichworte: Cluster · Imidokomplexe · Komplexe mit Stickstoffliganden · Rhodiumverbindungen

- [1] R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, 1990.
- [2] D. Coughlin, J. Lewis, J. R. Moss, A. J. Edwards, M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.* **1944**, 444, C53.
- [3] C. Tejel, Y.-M. Shi, M. A. Ciriano, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 633.
- [4] Kristallstrukturdaten von **4**: C₃₃H₂₀F₄N₂O₇Rh₄, *M* = 1044.15, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), a = 17.959(6), b = 19.069(6), c = 21.004(7) Å, β = 113.41(5)°, V = 6601(4) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.101 g cm⁻³, $F(000)$ = 4032, λ = 0.71073 Å, T = 173.0(2) K, $\mu(\text{Mo}_\text{K})$ = 0.2039 mm⁻¹. Die Daten wurden mit einem Stoe-AED-Diffraktometer von einem direkt aus der Lösung stammenden, in einem Öltropfen schockgekühltem Kristall mit den Abmessungen 0.44 × 0.31 × 0.19 mm gesammelt (T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615). Von 9646 mit der 2θ/ω-Methode gemessenen Reflexen (3.5 ≤ 2θ ≤ 45.0) waren 8641 beobachtet. Absorptionskorrekturen mit den kleinsten und größten Transmissionsfaktoren (0.287 bzw. 0.236, Ψ -Scan, XEMP, G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, SiemensAnalytical X-Ray Instruments, Madison, WI, 1990). Strukturlösung mit Direkten Methoden

(SHELXTL PLUS); die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit wurden mit dem Vollmatrix/Kleinste-Fehlerquadrate-Versfahren verfeinert (gegen F^2 bis R_1 = 0.0726 [$F > 4\sigma(F)$] für 3382 Reflexe und wR_2 = 0.1392 (alle Daten, SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993)). Metall-, Stickstoff- und Fluoratome wurden anisotrop verfeinert, verbleibende Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurden isotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugeordnet, die thermischen Parameter betragen das 1.2fache der entsprechenden Kohlenstoffatome. Maximum und Minimum der Restelektronendichtevertteilung: 0.857 bzw. -0.984 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-58“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

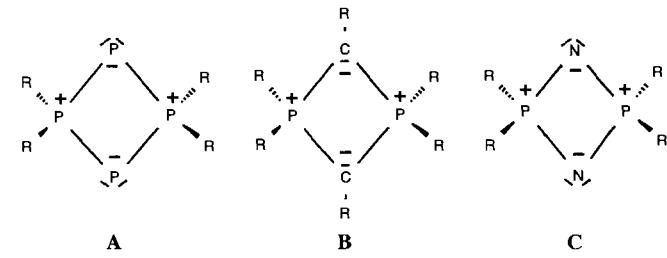
[5] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311.

[6] J. Xiao, R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 457.

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse eines gemischtvalenten Tetraphosphets**

Walter Frank*, Volker Petry, Elmar Gerwalin und Guido J. Reiß

Untersuchungen zu Verbindungen der allgemeinen Formel P₄R₄ beschäftigten sich bislang ausschließlich mit dem Cyclotetraphosphoran (PH)₄ und dessen Derivaten^[1]. Weder experimentelle noch theoretische Arbeiten liegen zum valenzisomeren 1 λ^5 ,3 λ^5 -Tetraphosphet (H₂PP)₂ und dessen Derivaten vor, obwohl ein solches gemischtvalentes 4π-Elektronen-Vierring-System **A** mit anderen Phosphorverbindungen in Beziehung steht: Zum einen kann es in eine Reihe mit den Diphospheten **B**^[2] und den isovalenzelektronischen Cyclodiphosphazenen **C**^[3] gestellt werden; außerdem ist der Bezug zu den Phos-



phinylidien- σ^4 -phosphoraten^[4] und speziell den Verbindungen mit acyclischen „einfach ungesättigten“ 1 λ^5 P- λ^3 P-1 λ^5 P-Baueinheiten^[5] naheliegend. Vor kurzem haben wir auf einfacherem Weg Verbindung **1** synthetisiert, die einen 1 λ^5 ,3 λ^5 -Tetraphosphet-Vierring als zentrale Baueinheit eines dispirocyclischen Systems enthält.

1 entsteht neben dem Tetrakis(amino)diphosphan **2** bei der Reduktion des Bis(amino)chlorphosphans **3**^[6] mit Lithium, wo-

[*] Prof. Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. V. Petry, Dipl.-Chem. E. Gerwalin, Dr. G. J. Reiß
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern
Telefax: Int. +631/205-2187
E-mail: walter@chemie.uni-kl.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Rheinland-Pfalz (Graduiertenstipendium für V. P. im Rahmen des Graduiertenkollegs „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“) gefördert. Dem Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern danken wir für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.