

unter Rühren eine klare Lösung von 306 mg (1.536 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 12 mL  $\text{H}_2\text{O}$  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 verdünnten Lösungen. Ein analytisch und spektroskopisch von **5** nicht unterscheidbares Isotopomer  $\{(\text{nBu}_4)_0.5(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{D}_2\text{O}\}$  wurde gemäß Gleichung (b) in  $\text{D}_2\text{O}$  erhalten.

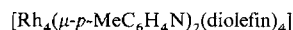
- [7] Kristalldaten von **5**:  $\text{C}_{24.5}\text{H}_{51.5}\text{N}_{6.5}\text{OFeSn}_{3.5}$ ,  $M_r = 924.48 \text{ g mol}^{-1}$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$  ( $h00$  nur für  $h = 2n$ ;  $0k0$  nur für  $k = 2n$  erfüllt);  $a = 1351.4(5)$ ,  $b = 2636.3(10)$ ,  $c = 1096.2(5) \text{ pm}$ ,  $V = 3905(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.572 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1812$ . Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $2\theta$ -Bereich:  $4 - 50^\circ$ . 3880 symmetrieunabhängige Reflexe (gesamt 4049), Daten/Restriks/Parameter: 3859/0/333. Direkte Methoden, SHELXTL PLUS (VMS), Verfeinerung mit SHELXL93 (VMS).  $R_I = 0.0554$ ,  $wR2 = 0.1554$ , Flack-Parameter:  $-0.02(10)$ . Pulverdiagramm berechnet mit SHELXT/XPW;  $2\theta$ -Bereich  $0 - 35^\circ$ . 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. Apperley, 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  $\rightarrow$  C6) im Uhrzeigersinn, so geht C2 in C3, C3 in C4 und C4 in C5 über.
- [14]  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Werte [ $\text{cm}^{-1}$ ] von **5** (mit  $\text{C}^{14}\text{N}/\text{C}^{15}\text{N}$ ): 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  $\text{C}^{14}\text{N}$ ): 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. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718.
- [17] Mit über 90%iger  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung wurde **5** nur nach Gleichung (a) hergestellt. Hier erschienen – trotz ausgezeichneter Elementaranalysen – stets noch einige überraschend intensive Cyanid- $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -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  $\delta = 2.2$  ( $25^\circ\text{C}$ ) nach  $\delta = 1.1$  ( $-115^\circ\text{C}$ ).
- [19] Komplexe mit  $\text{CNER}_3$ -Liganden ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) 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 ( $\text{X} = \text{NCFe}$  [22]). Der große Sn-O-Bindungslängenunterschied in der ionischen Verbindung  $\{[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{OH}]\{\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2\}\}$  mit Sn-O(H) = 211.8(2)/212.6(2) pm bzw. Sn  $\cdots$  O(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:  $\text{Sn1}:\text{Sn2}:\text{Sn3}:\text{Sn4} = 0.5:1:1:1$ .
- [26]  $\delta$ -Werte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von ca. 190 sind im Falle einiger  $\text{CNSnR}_3$ - und  $\text{CNPbR}_3$ -Komplexe tatsächlich gemessen worden [19].
- [27] Hauptgrund hierfür ist wohl die für  $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}}$ -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-tetrahorrhodium-Clusters mit floßartiger Struktur durch Wanderung eines $\text{RhL}_n^+$ -Komplexfragmentes\*\*

Cristina Tejé, 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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. 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** ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ,  $\text{tfb} =$



- 1, diolfin = cod
- 2, diolfin = tfb

Tetrafluorbenzobarrelen), in denen die Organoimidoliganden ein dreieckiges Metallatomgerüst mit einer offenen Kante überbrücken; das vierte Metallatom ist  $\eta^5$  an den Arenring gebunden und nicht an den Clusterbindungen beteiligt<sup>[3]</sup>. Umsetzungen von **1** und **2** mit Kohlenmonoxid unter Atmosphärendruck bei  $55^\circ\text{C}$  bzw. bei Raumtemperatur in Toluol ergeben überraschenderweise die Cluster **3** bzw. **4** (Schema 1), die als



- 3, diolfin = cod
- 4, diolfin = tfb

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  $\text{Rh}_3$ -Dreiecke über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Eines der Dreiecke ist durch zwei *para*-Tolyimido-Liganden überkappt, wodurch eine trigonale Bipyramide aus drei Rhodium- und zwei Stickstoffatomen entsteht. Das zweite angrenzende  $\text{Rh}_3$ -Dreieck ergibt sich aus der Überbrückung einer Rhodium-Rhodium-

[\*] Dr. M. A. Ciriano, Prof. L. A. Oro, Dr. C. Tejé, 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. + 76/761143

[\*\*] Wir danken der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für die finanzielle Unterstützung (Projekte 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 Program (CT93-0347) der Europäischen Gemeinschaft für ein Stipendium für A. J. E.

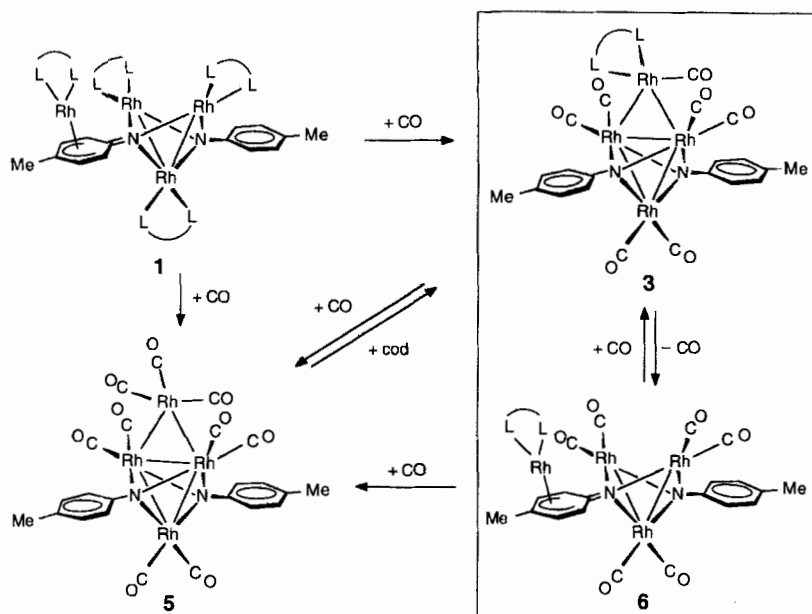
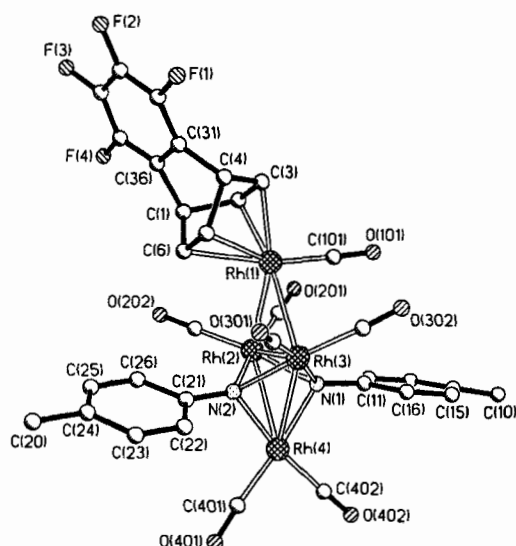
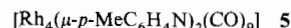
Schema 1.  $\text{L} = \text{cod}$ .

Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]. 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-bipyramidale Koordinationssphäre. Die Metall-Metall-Abstände, die von 2.758(2) bis 2.895(2) Å 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<sup>[5]</sup>, und ist der erste strukturell charakterisierte planare Tetrahydrium-Cluster mit einer floßartigen Struktur (Diederwinkel von 178.4(1) und 171.5(1)° 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 Diolefinliganden am selben Rhodiumzentrum. Diese Struktur bleibt in Lösung erhalten, wie anhand von Tieftemperatur-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>1</sup>H-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 Diolefinligand ausgetauscht, und es entsteht **5**. Diese Reaktio-



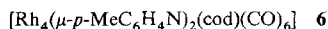
nen sind reversibel. Dazu wird einfach Komplex **5** unter Inertgas mit cod oder tfb umgesetzt. Komplex **5** ist ein purpurfarbener

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der neuen Verbindungen.

<b>3</b> : IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\tilde{\nu}$ = 2062 (w, CO), 2037 (vs, CO), 2017 (sh, CO), 1987 (m) cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 193 K): $\delta$ = 7.32 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph), 6.91 ( $\delta_{\text{B}}$ , $J(\text{A},\text{B})$ = 8.3 Hz, 2H, Ph), 7.19 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph'), 6.89 ( $\delta_{\text{B}}$ , $J(\text{A},\text{B})$ = 8.2 Hz, 2H, Ph'), 5.74 (brs, 2H, =CH), 4.46 (brs, 2H, =CH), 2.31 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ), 2.24 (s, 3H, Me), 2.22 (s, 3H, Me'); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 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, <sup>2</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 1 Hz, <i>ipso</i> -C, Ph), 163.8 (q, <sup>2</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 1 Hz, <i>ipso</i> -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 <sub>2</sub> ), 27.7 (CH <sub>2</sub> ), 20.1 (Me und Me'); MS (FAB <sup>+</sup> ): $m/z$ (%) 898 ( $M^+$ – CO, 50), 870 ( $M^+$ – 2CO, 100)
<b>4</b> : 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 <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 193 K): $\delta$ = 7.36 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph), 6.94 ( $\delta_{\text{B}}$ , $J(\text{A},\text{B})$ = 8.3 Hz, 2H, Ph), 7.15 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph'), 6.86 ( $\delta_{\text{B}}$ , $J(\text{A},\text{B})$ = 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'); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 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, <sup>2</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 1 Hz, <i>ipso</i> -C, Ph), 163.7 (q, <sup>2</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 1 Hz, <i>ipso</i> -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 <sup>+</sup> ): $m/z$ (%) 1016 ( $M^+$ – CO, 52), 988 ( $M^+$ – 2CO, 100)
<b>5</b> : IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\tilde{\nu}$ = 2081 (m, CO), 2062 (s, CO), 2048 (vs, CO), 2029 (m, CO), 2008 (m) cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 223 K): $\delta$ = 7.30 ( $\delta_{\text{A}}$ , 4H, Ph), 6.91 ( $\delta_{\text{B}}$ , $J(\text{A},\text{B})$ = 8.3 Hz, 2H, Ph), 2.25 (s, 6H, Me); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 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, <sup>2</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 1 Hz, <i>ipso</i> -C, Ph), 134.7 (C4, Ph), 128.1 (C3, Ph), 121.9 (C2, Ph), 20.7 (Me); MS (FAB <sup>+</sup> ): $m/z$ (%) 846 ( $M^+$ – CO, 35), 818 ( $M^+$ – 2CO, 75), 790 ( $M^+$ – 3CO, 45), 762 ( $M^+$ – 4CO, 40), 734 ( $M^+$ – 5CO, 70), 706 ( $M^+$ – 6CO, 65), 678 ( $M^+$ – 7CO, 60), 622 ( $M^+$ – 9CO, 100)
<b>6</b> : IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\tilde{\nu}$ = 2029 (s, CO), 1973 (s) cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 298 K): $\delta$ = 7.27 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph), 6.85 ( $\delta_{\text{B}}$ , $J(\text{A},\text{B})$ = 8.5 Hz, 2H, Ph), 6.52 ( $\delta_{\text{A}}$ , 2H, Ph') [a], 6.18 ( $\delta_{\text{B}}$ , $J(\text{A},\text{B})$ = 7.0 Hz, 2H, Ph'), 4.29 (brs, 4H, =CH), 2.44 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 2.25 (s, 3H, Me), 2.21 (s, 3H, Me'), 2.13 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 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, <sup>2</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 1 Hz, <i>ipso</i> -C, Ph), 156.6 (m, <i>ipso</i> -C, Ph'), 131.4 (C4, Ph), 127.9 (C3, Ph), 123.1 (q, <sup>3</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 1 Hz, C2, Ph), 111.3 (d, <sup>2</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 3 Hz, C4, Ph'), 103.8 (d, <sup>1</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 3 Hz, C3, Ph'), 99.2 (dq, <sup>1</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 3 Hz, <sup>3</sup> $J(\text{Rh},\text{C})$ = 1 Hz, C2, Ph'), 81.3 (d, $J(\text{Rh},\text{C})$ = 13 Hz, =CH), 31.8 (CH <sub>2</sub> ), 20.5 (Me), 18.6 (Me'); MS (FAB <sup>+</sup> ): $m/z$ (%) 898 ( $M^+$ , 50), 870 ( $M^+$ – 2CO, 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.



Komplex 6 ist ein 60-Elektronen-Cluster mit einer ähnlichen Struktur wie 1, gemäß  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^1\text{H}$ -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  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{CO})]$ -Fragment von der  $\eta^5$ -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  $\eta^5$ -Aren-Koordinationsstelle wieder zurück. Dabei werden 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  $[\text{Rh}(\text{cod})]^+$  koordiniert bevorzugt am Arenring, um eine elektronische Sättigung zu erreichen. Nach Addition eines CO-Liganden wird jedoch das resultierende T-förmige 14-Elektronen-Komplexfragment  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{CO})]^+$  bevorzugt an zwei Rhodiumatomen des dreikernigen Metallgerüsts koordinieren. Daraus ergibt sich das ungewöhnliche Donorverhalten zweier Metallatome eines dreikernigen Metallgerüsts. Tatsächlich kann das dreikernige Imido-Metallgerüst als „Ligand“ mit zwei möglichen Donorstellen angesehen werden, welcher ein einkerniges Komplexfragment bindet. Ein ähnlicher Vorschlag zur Bindung einer  $\text{Pt}_3$ -Einheit als Donor an ein  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment im Cluster  $[\text{Pt}_3\{\mu\text{-Re}(\text{CO})_3\}(\mu\text{-dppm})_3]^+$  (dppm = Bis(diphenylphosphano)methan) wurde kürzlich geäußert<sup>[6]</sup>. 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:  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_7\text{Rh}_4$ ,  $M = 1044.15$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 17.959(6)$ ,  $b = 19.069(6)$ ,  $c = 21.004(7)$  Å,  $\beta = 113.41(5)^\circ$ ,  $V = 6601(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 2.101$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 4032$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 173.0(2)$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.2039$  mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden mit einem Stoe-AED-Diffraktometer von einem direkt aus der Lösung stammenden, in einem Öltröpfchen schockgekühlten Kristall mit den Abmessungen  $0.44 \times 0.31 \times 0.19$  mm gesammelt (T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615). Von 9646 mit der  $2\theta/\omega$ -Methode gemessenen Reflexen ( $3.5 \leq 2\theta \leq 45.0$ ) waren 8641 beobachtet. Absorptionskorrekturen mit den kleinsten und größten Transmissionsfaktoren (0.287 bzw. 0.236,  $\Psi$ -Scan, XEMP, G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, 1990). Strukturlösung mit Direkten Methoden

(SHELXTL PLUS); die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit wurden mit dem Vollmatrix/Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren 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 Restelektronendichteverteilung: 0.857 bzw.  $-0.984$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

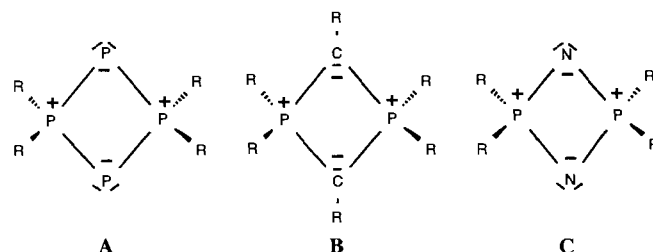
[5] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311.

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

## Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse eines gemischtvalenten Tetraphosphats\*\*

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

Untersuchungen zu Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{P}_4\text{R}_4$  beschäftigten sich bislang ausschließlich mit dem Cyclotetraphosphan  $(\text{PH})_4$  und dessen Derivaten<sup>[1]</sup>. Weder experimentelle noch theoretische Arbeiten liegen zum valenzisomeren  $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphat  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  und dessen Derivaten vor, obwohl ein solches gemischtvalentes  $4\pi$ -Elektronen-Vierringssystem A mit anderen Phosphorverbindungen in Beziehung steht: Zum einen kann es in eine Reihe mit den Diphospheten B<sup>[2]</sup> und den isovalenzelektronischen Cyclodiphosphazenen C<sup>[3]</sup> gestellt werden; außerdem ist der Bezug zu den Phos-



phoryliden- $\sigma^4$ -phosphoranen<sup>[4]</sup> und speziell den Verbindungen mit acyclischen „einfach ungesättigten“  $\lambda^5\text{P}-\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{P}$ -Baueinheiten<sup>[5]</sup> naheliegend. Vor kurzem haben wir auf einfachem Weg Verbindung 1 synthetisiert, die einen  $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphat-Vierling als zentrale Baueinheit eines dispirocyclischen Systems enthält.

1 entsteht neben dem Tetrakis(amino)diphosphan 2 bei der Reduktion des Bis(amino)chlorphosphans 3<sup>[6]</sup> 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.