

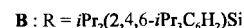
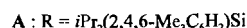
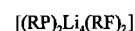
- [3] Übersichten: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1991, S. 45; A.-M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1183; T. A. Del-Donno, W. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8051; *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3714; E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. M. John, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8053; R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 375; D. J. Brauer, T. Lebbe, O. Stelzer, *ibid.* **1988**, 27, 438; D. J. Brauer, F. Dörenbach, T. Lebbe, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1785; T. Mizuta, A. Okano, T. Sasaki, H. Nakazawa, K. Niyoshi, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 200.
- [4] S. J. Coles, P. G. Edwards, J. S. Fleming, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1139; *ibid.* **1995**, 4091; S. J. Coles, P. G. Edwards, J. S. Fleming, M. B. Hursthouse, S. S. Liyanage, *Chem. Commun.* **1996**, 293; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1801.
- [5] M. Driess, M. Reigys, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1510; *Chem. Ber.* **1996**, 129, 247.
- [6] G. Johannsen, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3438, zit. Lit.
- [7] M. Driess, M. Faulhaber, H. Pritzkow, M. Reigys, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Übersicht: D. Fenske in *Clusters and Colloids-From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 219, zit. Lit.; M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, Nr. 17.
- [9] **3a**: triklin $P\bar{1}$, $a = 13.318(7)$, $b = 13.435(7)$, $c = 14.227(7)$ Å, $\alpha = 117.76(2)$, $\beta = 98.03(3)$, $\gamma = 103.57(3)^\circ$, $V = 2103(2)$ Å³, $Z = 1$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 7308 unabhängige Reflexe, davon 5366 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.052$, $wR2 = 0.142$, 420 Parameter. – **3b**: triklin $P\bar{1}$, $a = 13.244(10)$, $b = 13.602(11)$, $c = 14.421(12)$ Å, $\alpha = 117.82(6)$, $\beta = 96.71(6)$, $\gamma = 104.77(6)^\circ$, $V = 2136(3)$ Å³, $Z = 1$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 7528 unabhängige Reflexe, davon 6111 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.046$, $wR2 = 0.126$, 548 Parameter. Die Messungen wurden mit einem Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107$ Å, ω -Scan) durchgeführt; empirische Absorptionskorrektur. Struktur-lösung mit direkten Methoden (SHELXS86), Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 , Nicht-Wasserstoffatome (außer Solvensmoleküle) anisotrop [12]. Für **3a** wurden die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, es wurden nur gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert; für **3b** wurden die H-Atome in beobachteten Lagen isotrop verfeinert. Beide Verbindungen enthalten pro Elementarzelle vier Toluolmoleküle, die alle Fehlordnungen zeigen. Bei der Verfeinerung wurden nur die C-Atome der Ringe isotrop (teilweise als starre Ringe) verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100164“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [10] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4096, zit. Lit.
- [11] P. G. Jones, H. W. Roesky, H. Grützmacher, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 590; V. Saboonchian, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1991**, 10, 737.
- [12] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.

[Sn₆(PR)₆], [Sn₃(PR)₂Cl₂] und [Cu₂₄(PR)₁₂] (R = Triorganosilyl): neue Zinn- und Kupfer-Phosphandiyl-Cluster**

Matthias Driess,* Stefan Martin, Klaus Merz, Vassili Pintchouk, Hans Pritzkow, Hansjörg Grützmacher und Martin Kaupp

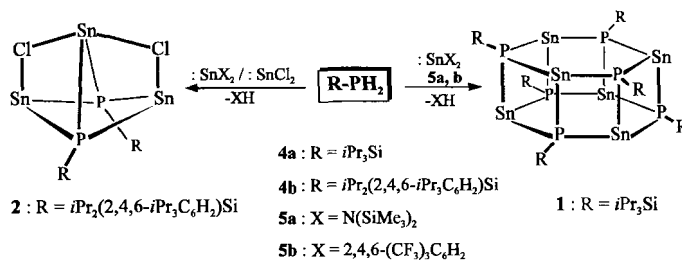
Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Während monometallierte Diorganophosphane MPR₂ der s-, p- und d-Block-Metalle bestens untersucht sind, ist über die Strukturen von am Phosphor dimetallierten Phosphanen (Phosphandiiden oder Phosphandiylkomplexen) M₂PR (R = Alkyl, Aryl, Silyl) wenig bekannt. Sie tendieren stärker zur Oligomerisation als die verwandten Metall-diorganophosphanide.^[1, 2] Kürzlich berichteten wir über den Aufbau der ersten ionogenen Phosphandiyl-Heteroaggregate **A**^[3] und **B**,^[4] deren Li₂P-Gerü-



ste als eine dichte Packung von Li-Kationen und RP-Dianionen beschrieben werden können. Nachfolgend beschreiben wir die molekularen Zinn(II)-Phosphandiyl-Cluster **1** und **2** sowie den ersten ungeladenen phosphandiylverbrückten Kupfercluster **3**, an dessen Cu^I-Zentren keine terminalen Donorliganden gebunden sind. **1**–**3** repräsentieren neue Struktur-motive von M₂PR-Aggregaten (Phosphandiiden); die M-P-Bindung ist stärker kovalent als die Li-P-Bindung in **A** und **B**. Bei **3** sind außerdem attraktive M-M-Dispersionskräfte wirksam.

Der Sn₆P₆-Cluster **1** ist auf zwei Wegen durch Brønsted-Säure-Base-Reaktionen zugänglich: So führt die Umsetzung des primären Silylphosphans **4a** mit dem Diaminostannandiyl **5a**



[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. S. Martin, Dr. K. Merz, Dr. V. Pintchouk
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum
Telefax: Int. + 234/709-4378
E-mail: driess@ibm.anch.ruhr-uni-bochum.de

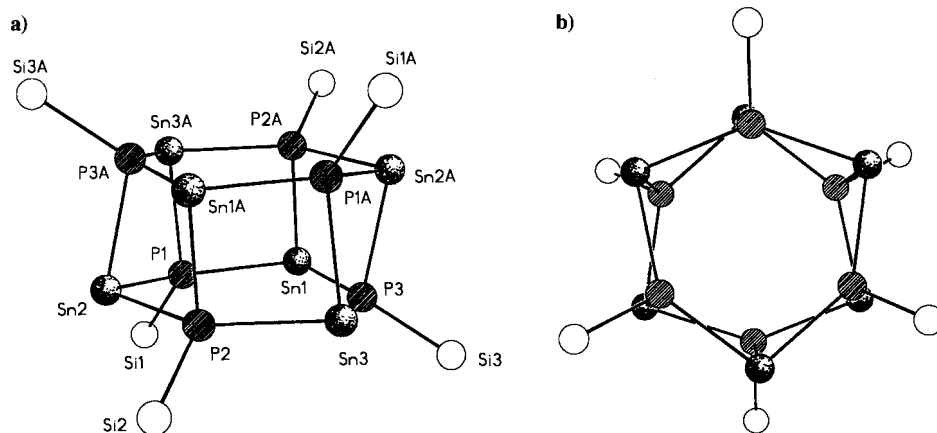
Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Prof. Dr. H. Grützmacher
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich
Universitätstrasse 6, CH-Zürich (Schweiz)

Dr. M. Kaupp
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyedermoleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Messer-Griesheim GmbH für Chemikalien-spenden. M. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium sowie Dr. V. G. Malkin, O. L. Malkina (Bratislava) und Prof. P. Pyykkö (Helsinki) für hilfreiche Diskussionen.

im Molverhältnis 1:1 in Hexan zu schwarz-roten Kristallen von **1**, die in 89% Ausbeute isoliert wurden. Als Sn^{II} -Quelle kann aber auch das Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]stannandiyl **5b** dienen, wobei **1** und das 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol (^{19}F -NMR) praktisch quantitativ entstehen.

Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[5] kristallisiert **1** triklin mit zwei unabhängigen Molekülhälften in der Elementarzelle. Diese unterscheiden sich aber nur geringfügig, so daß wir nur eine Form diskutieren. Das Molekül besitzt $\bar{1}$ -Symmetrie und spannt ein verzerrtes hexagonales Sn_6P_6 -Prisma (Abb. 1) mit σ^3, λ^2 -koordinierten Zinn- und σ^4, λ^3 -koordinierten



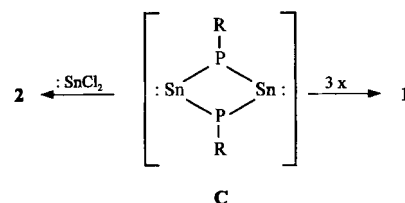
beitragen: Zwar ergaben die Rechnungen bereits ohne Spin-Bahn-Korrekturen $\delta(^{31}\text{P}) = -274$, d. h. einen Wert bei relativ hohem Feld. Die berechneten Spin-Bahn-Beiträge (-80 ppm) führen jedoch zu einer weiteren Hochfeldverschiebung zu $\delta(^{31}\text{P}) = -354$. Wegen des Rechenaufwandes wurden nur mittelgroße Basissätze verwendet.^[9] Erfahrungsgemäß werden dadurch Spin-Bahn-Korrekturen deutlich unterschätzt. Daher ist vermutlich ein großer Teil der noch nicht erfaßten Hochfeldlage des experimentellen Wertes von **1** ebenfalls auf Spin-Bahn-Effekte zurückzuführen. Berechnungen auf dem gleichen Niveau von $\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$ ergaben $\delta(^{31}\text{P}) = -105$, mit dem wesentlich geringeren Spin-Bahn-Beitrag von -26 ppm. Dies stimmt gut mit den experimentellen Werten von Derivaten überein ($\delta = -102$ – -121).^[8] Daß gerade für **1** (**1***) der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf die ^{31}P -chemische Verschiebung so auffallend groß ist, liegt an den relativ großen Sn-P-Sn-Winkeln innerhalb des Sn_3P_3 -Rings. Dadurch tragen die Phosphor-3s-Orbitale besonders stark zu den Sn-P-Bindungen im Sn_3P_3 -Ring bei und ermöglichen eine sehr effektive Übertragung der Spin-Bahn-Effekte von den beiden benachbarten Sn-Zentren.^[10a] Der Mechanismus der Bildung von **1** ist nicht bekannt. Das Sn_6P_6 -Gerüst könnte allerdings durch schrittweise Assoziation von drei dimeren $(\text{RPSn})_2$ -Molekülen als Intermediate entstanden sein (Schema 1).

nierten Phosphorzentren auf. Sn1, Sn2, Sn3 und P1, P2, P3 befinden sich nur ca. 0.09 \AA oberhalb (Phosphor) und unterhalb (Zinn) der besten hexagonalen Ebene. Die gemittelten Sn-P-Abstände in der Sn_3P_3 -Ebene sind mit $2.626(3) \text{ \AA}$ nur geringfügig länger als die entsprechenden Sn-P-Abstände zwischen den beiden Sn_3P_3 -Ebenen ($2.665(3) \text{ \AA}$). Die endocyclischen Winkel an den drei symmetrieunabhängigen Sn-Zentren sind praktisch gleich: So beträgt die Winkelsumme für das Sn1-Atom $276.29(9)^\circ$, mit P1-Sn1-P2a $86.99(9)^\circ$, P3-Sn1-P1 $100.76(10)^\circ$ und P3-Sn1-P2a $88.54(9)^\circ$. Durch die sperrigen Silylgruppen am Phosphor resultieren größere endocyclische Winkel am Phosphor, die für alle drei Sorten annähernd gleich groß sind: P1 $90.19(9)^\circ$ (Sn3a-P1-Sn1), $90.77(10)^\circ$ (Sn3a-P1-Sn2) und $139.13(11)^\circ$ (Sn1-P1-Sn2).

Die Sn-P-Abstände und die endocyclischen Winkel am Zinn sind praktisch identisch mit denjenigen Werten, die für dimere^[6] und hyperkoordinierte Diphosphinostannandiyle^[7] beobachtet wurden, während in monomeren, V-förmigen $\text{Sn}(\text{PR}_2)_2$ -Derivaten (P-Sn-P ca. 97°) kürzere Sn-P-Abstände vorliegen (gemittelt $2.567(1) \text{ \AA}$).^[8] Besondere Aufmerksamkeit verdient die ungewöhnliche Hochfeldlage des ^{31}P -NMR-Singulettsignals mit Sn-Satelliten bei $\delta = -475.2$, mit dem vergleichsweise geringen Betrag von $^1J(^{31}\text{P}, ^{117/119}\text{Sn}) = 708 \text{ Hz}$. Wegen der mangelnden Löslichkeit von **1** konnte kein ^{119}Sn -NMR-Spektrum erhalten werden. DFT-IGLO-Berechnungen (Dichtefunktional-Theorie mit „Individual Gauges for Localized Orbitals“^[9]) an der Stammverbindung $\text{H}_6\text{Sn}_6\text{P}_6$ **1*** unter expliziter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Korrekturen zeigen, daß Spin-Bahn-Aufspaltungen der 5p-Orbitale am Zinn signifikant zur ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz

beitragen: Zwar ergaben die Rechnungen bereits ohne Spin-Bahn-Korrekturen $\delta(^{31}\text{P}) = -274$, d. h. einen Wert bei relativ hohem Feld. Die berechneten Spin-Bahn-Beiträge (-80 ppm) führen jedoch zu einer weiteren Hochfeldverschiebung zu $\delta(^{31}\text{P}) = -354$. Wegen des Rechenaufwandes wurden nur mittelgroße Basissätze verwendet.^[9] Erfahrungsgemäß werden dadurch Spin-Bahn-Korrekturen deutlich unterschätzt. Daher ist vermutlich ein großer Teil der noch nicht erfaßten Hochfeldlage des experimentellen Wertes von **1** ebenfalls auf Spin-Bahn-Effekte zurückzuführen. Berechnungen auf dem gleichen Niveau von $\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$ ergaben $\delta(^{31}\text{P}) = -105$, mit dem wesentlich geringeren Spin-Bahn-Beitrag von -26 ppm. Dies stimmt gut mit den experimentellen Werten von Derivaten überein ($\delta = -102$ – -121).^[8] Daß gerade für **1** (**1***) der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf die ^{31}P -chemische Verschiebung so auffallend groß ist, liegt an den relativ großen Sn-P-Sn-Winkeln innerhalb des Sn_3P_3 -Rings. Dadurch tragen die Phosphor-3s-Orbitale besonders stark zu den Sn-P-Bindungen im Sn_3P_3 -Ring bei und ermöglichen eine sehr effektive Übertragung der Spin-Bahn-Effekte von den beiden benachbarten Sn-Zentren.^[10a] Der Mechanismus der Bildung von **1** ist nicht bekannt. Das Sn_6P_6 -Gerüst könnte allerdings durch schrittweise Assoziation von drei dimeren $(\text{RPSn})_2$ -Molekülen als Intermediate entstanden sein (Schema 1).

Die Bildung eines $(\text{RPSn})_2$ -Moleküls als Intermediat ist angesichts der Ergebnisse der Umsetzung des Diaminostannandiyls **5a** mit dem sperrigen Silylphosphan **4b** in Gegenwart von SnCl_2 sehr wahrscheinlich: Dabei entsteht der ungewöhnliche $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{Cl}_2$ -Cluster **2**, der in Form von gelben Kristallen in 44% Ausbeute isoliert wurde. **2**, dessen Struktur kristallographisch bestimmt wurde,^[5] kann als Komplex aus dem Sn_2P_2 -Intermediat **C** und SnCl_2 beschrieben werden (Schema 1), wobei die



Cl-Atome und Phosphandiylgruppen als μ_2 - bzw. μ_3 -verbrückende Liganden wirken (Abb. 2). Diese Beschreibung ist in Einklang mit der Beobachtung, daß **2** unter massenspektrometrischen Bedingungen (Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV) tatsächlich SnCl_2 abspaltet. Die Sn-P-Abstände in **2** sind nur unwesentlich verschieden (gemittelt $2.622(3) \text{ \AA}$) und praktisch identisch mit den Werten in **1**. Der Cl3-Sn2-Cl4-Winkel beträgt $159.6(1)^\circ$ und die (etwas verschiedenen) Sn2-Cl-Abstände in der SnCl_2 -Hantel sind ca. 0.3 \AA länger als der Sn1-Cl3 ($2.583(3) \text{ \AA}$) und der Sn3-Cl4-Abstand $2.565(3) \text{ \AA}$; letzteres läßt sich durch die höhere Koordination des Sn2-Atoms erklären.

Angew. Chem. 1997, 109, Nr. 17 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, 1997 0044-8249/97/10917-1983 \$ 17.50 + .50/0 1983

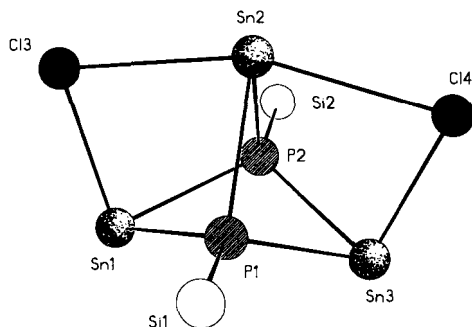
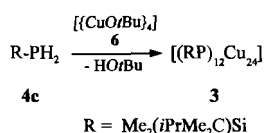


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn1-Cl3 2.583(3), Sn3-Cl4 2.565(3), Sn2-Cl3 2.889(3), Sn2-Cl4 2.947(3), Sn1-P1 2.630(3), Sn1-P2 2.620(3), Sn2-P1 2.636(3), Sn2-P2 2.619(3), Sn3-P1 2.617(3), Sn3-P2 2.614(3), P1-Si1 2.304(4), P2-Si2 2.303(4); Cl3-Sn2-Cl4 159.60(9), P1-Sn2-P2 72.65(9), Cl3-Sn1-P2 88.45(9), Cl3-Sn1-P1 88.59(9), P1-Sn1-P2 72.73(9), P2-Sn2-P1 88.59(8), Si1-P1-Sn2 122.27(11), Si1-P1-Sn1 129.51(12), Si1-P1-Sn3 126.65(12).

Ähnliche, im Kristall allerdings polymer aufgebaute Komplexe wurden bereits von Veith et al. bei der Umsetzung von viergliedrigen Cyclodiazastannandiolen mit SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erhalten.^[11] Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Singulett mit Sn-Satelliten bei $\delta = -122.4$ ($^1J(^{31}\text{P}, ^{117/119}\text{Sn}) = 1037$ Hz). Die Berechnung der ^{31}P -chemischen Verschiebung^[9] der Stammverbindung $\text{H}_2\text{P}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2$ **2*** ergab $\delta = -52$, mit einem Spin-Bahn-Beitrag von lediglich -22 . Der geringe Spin-Bahn-Beitrag für **2*** im Vergleich zu **1*** ist angesichts der stark verschiedenen Sn-P-Sn-Winkel verständlich, die einen unterschiedlichen s-Charakter des Phosphorzentrums in den P-Sn-Bindungen implizieren.^[10b] Wird die Reaktion ohne SnCl_2 durchgeführt, so entsteht eine tiefrote Reaktionslösung, in der sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur ein Singulettssignal mit Sn-Satelliten ($^1J(\text{P}, \text{Sn}) = 793$ Hz) bei $\delta = -440.5$ nachweisen lässt, das zweifelsfrei dem entsprechenden Sn_6P_6 -Cluster zugeordnet wird. **1** und andere Derivate reagieren nicht mit SnCl_2 .

Mit der Synthese von **3** konnte erstmals ein neutraler Kupfer-Phosphandiyl-Cluster ohne zusätzliche terminale Donorliganden am Kupfer hergestellt werden. Seine Clusterstruktur, $(\text{Cu}_2\text{PR})_{12}$ ($\text{R} = \text{Me}_2(\text{iPrMe}_2\text{C})\text{Si}$), unterscheidet sich stark von der der Dialkalimetallphosphandiide, obwohl auch hier einwertige Metallzentren vorliegen.^[3, 4] **3** entsteht



beim Erhitzen von **4c** mit $\{(\text{CuOtBu})_4\}$ **6** in Toluol bei 60 °C und wurde in Form von dunkelroten Kristallen in 81 % Ausbeute isoliert, die aber nur mäßig löslich sind. Die in Abbildung 3 dargestellte Struktur von **3**^[5] zeigt einen von zwölf Triorganosilylphosphandiylgruppen umhüllten Cluster aus 24 Cu-Atomen, der aus drei planaren Cu_6 - und zwei außenliegenden Cu_3 -Ringen besteht, die parallel angeordnet sind. Die zwölf RP-Fragmente sind ausschließlich auf Cu_4 -Flächen des Cu_{24} -Polyeders alternierend platziert, wobei fünffach-koordinierte P-Zentren resultieren. Die Cu-P- und Si-P-Abstände weisen keine Besonderheit auf.

Die Struktur des Cu_{24} -Polyeders stimmt mit der des erst kürzlich hergestellten $[\text{Cu}_{24}(\text{NPh})_{14}]^{4-}$ -Clusteranions überein und lässt sich daher analog diskutieren.^[12] Das Bauprinzip paralleler hexagonaler und trigonaler Cu-Schichten wurde auch schon bei anderen Cu-Clustern beobachtet.^[13]

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von 3.2 g **5a** (7.3 mmol) in 20 mL Hexan werden bei 0 °C 1.32 g **4a** (7.3 mmol) gegeben und anschließend ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile bei 25 °C im Vakuum (10^{-2} Torr)

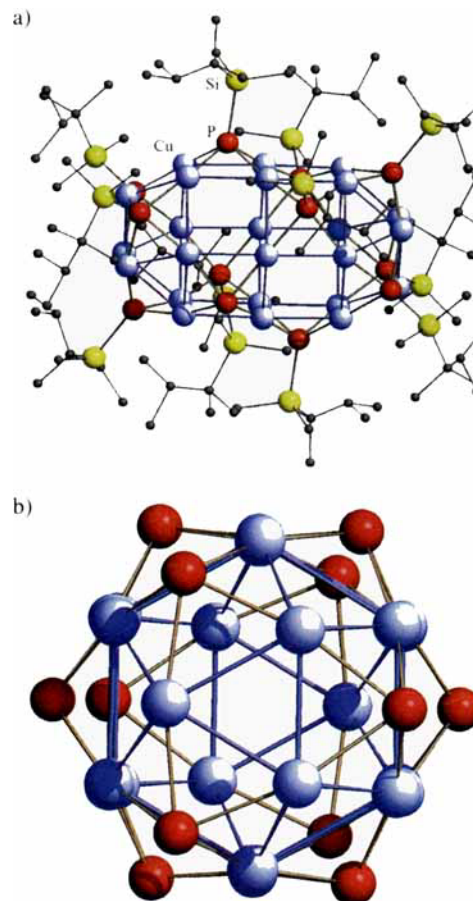


Abb. 3. a) Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte gemittelte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu-P 2.226(3), Cu-Cu 2.733(2), P-Si 2.239(3); P-Cu-P 164.67(10). b) Projektion des $\text{Cu}_{24}\text{P}_{12}$ -Clusters von **3** entlang der parallelen Cu_3 - und Cu_6 -Ringe. Cu: blau, P: rot.

wird der Rückstand in ca. 5 mL heißem Toluol gelöst; beim Abkühlen fällt **1** in Form von schwarz-roten Kristallen aus. Ausbeute: 2.0 g (1.08 mmol, 89 %). Schmp. 297 °C (Zers.). ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.98$ (d, 108 H, Me, $J(\text{H}, \text{H}) = 5.9$ Hz), 1.16 (sept, 18 H, CHMe_2 , $J(\text{H}, \text{H}) = 5.9$ Hz); ^{31}P -NMR (81 MHz): $\delta = -475.2$ (s, $^1J(\text{P}, \text{Sn}) = 708$ Hz). Korrekte C,H-Analyse. **1** wird auch beim Erhitzen von 1.32 g **4a** (7.3 mmol) mit der äquimolaren Menge **5b** in Toluol bei 90 °C (5 h) in quantitativer Ausbeute gebildet.

2: Zu einer Suspension von 1.0 g getrocknetem SnCl_2 (5.27 mmol) in 50 mL Benzol werden 2.1 g **5a** (4.78 mmol) zugegeben und anschließend mit **4b** (gelöst in 5 mL Benzol) versetzt. Die Mischung wird ca. 8 h auf 60 °C erhitzt; beim Abkühlen kristallisiert das Produkt in Form eines gelben Feststoffs. Ausbeute: 1.17 g (1.04 mmol, 44 %). Schmp. 181 °C (Zers.). ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.91$ (pseudo t, 36 H, Me), 1.12 (br. sept, 3 H, CHMe_2), 1.16 (sept., 3 H, CHMe_2 , $J(\text{H}, \text{H}) = 5.9$ Hz); ^{31}P -NMR (81 MHz): $\delta = -122.4$ (s, $^1J(\text{P}, \text{Sn}) = 1037$ Hz); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1124 (M^+ , 12), 934 ($(M - \text{SnCl}_2)^+$, 6), 774 ($(M - \text{iPr}_2(\text{iPr}_3\text{C}_2\text{H}_2)\text{SiP})^+$, 28), 317 ($(\text{iPr}_2(\text{iPr}_3\text{C}_2\text{H}_2)\text{Si})^+$, 100). Korrekte C,H-Analyse.

3: Eine Lösung von 0.45 g **6** (0.82 mmol) in 20 mL Toluol wird unter Rühren mit 0.58 g **4c** (3.29 mmol) versetzt und anschließend 5 h auf 60 °C erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt in der tiefroten Lösung. Ausbeute: 0.4 g (0.14 mmol, 81 %). Schmp. 214 °C (Zers.). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 18. Februar 1997 [Z 10133]

Stichworte: Cluster · Kupfer · Phosphor · Zinn

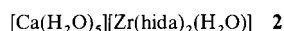
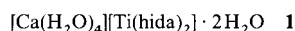
- [1] Übersicht: *Clusters and Colloids – From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994.
- [2] D. Fenske, F. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 230; R. Ahlrichs, M. von Arnim, J. Eisenmann, D. Fenske, *ibid.* **1997**, *109*, 243 bzw. **1997**, *37*, 233.
- [3] M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986.
- [4] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Chem. Commun.* **1996**, 305.

- [5] 1: triklin $P\bar{1}$, $a = 13.975(7)$, $b = 15.646(8)$, $c = 19.396(10)$ Å, $\alpha = 79.90(4)$, $\beta = 80.40(4)$, $\gamma = 74.51(4)^\circ$, $V = 3991(4)$ Å³, $Z = 2$, $\theta_{\max} = 23^\circ$, 11091 unabhängige Reflexe, davon 7322 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R1 = 0.052$, $wR2 = 0.111$, 687 Parameter). 2: monoklin $P2_1/c$, $a = 15.798(11)$, $b = 19.281(13)$, $c = 17.604(13)$ Å, $\beta = 107.16(6)^\circ$, $V = 5124(6)$ Å³, $Z = 4$, $\theta_{\max} = 23^\circ$, 7138 unabhängige Reflexe, davon 5046 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R1 = 0.049$, $wR2 = 0.135$, 487 Parameter). 3: rhomboedrisch $R\bar{3}$, $a = 26.320(6)$, $c = 19.084(3)$ Å, $V = 11450(4)$ Å³, $Z = 3$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 3504 unabhängige Reflexe, davon 2145 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R1 = 0.038$, $wR2 = 0.128$, 217 Parameter). Die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Siemens-Stoe-AED2- (1 und 2) sowie mit einem Siemens-P4-Diffraktometer (3) ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71707$ Å, ω -Scan, $T = 203$ K) mit Absorptionskorrekturen. Strukturlösung mit Direkten Methoden [14a], Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 [14b], Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome in berechneten Lagen eingegeben und nur gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100190“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1909; M. A. Matchett, M. Y. Chang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1109.
- [7] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 402; *Organometallics* **1986**, *5*, 1664; A. L. Balch, D. E. Oram, *ibid.* **1986**, *5*, 2159.
- [8] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1614.
- [9] Für Details der verwendeten SOS-DFPT-Methode siehe: V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898. Für Details zur IGLO-Methode siehe: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Principles Progr.* **1990**, *23*, 165. Für Details der DFT-Berechnung von Spin-Bahn-Korrekturen zur chemischen Verschiebung siehe: V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 335; M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *ibid.* **1996**, *265*, 55. Bei den Berechnungen von **1**^{*}, $\text{Sn}(\text{PH}_3)_2$ und **2**^{*} wurde von experimentellen Strukturdaten der Derivate (**1**, $\text{Sn}(\text{PH}_3)_2$ -Derivate in [8], **2**) ausgegangen, und $d(\text{P-H}) = 1.43$ Å gesetzt. Für Sn, P, Cl und H wurden IGLO-II-Basisätze verwendet. Im Falle von **1**^{*} wurde für weiter vom betrachteten Kern entfernte Sn-Atome ein Pseudopotential mit TZ2P-Valenzbasissatz eingeführt: A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [10] a) Dies läßt sich über einen Fermi-Kontakt-Mechanismus der Wechselwirkung der Spin-Bahn-induzierten Spinpolarisation mit dem magnetischen Kernmoment am Phosphor erklären. Eine detaillierte Darlegung der zugrundeliegenden Konzepte wird an anderer Stelle gegeben: M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, P. Pyykkö, Veröffentlichung in Vorbereitung. b) Eine Hybridisierungsanalyse (NBO/NLMO-Analyse) liefert für den Phosphor in **2**^{*} ca. $\text{sp}^{2.6}$ - (P-Sn-Bindungen) und $\text{sp}^{2.1}$ -Hybridisierung (P-H-Bindung), während der Phosphor in **1**^{*} ca. $\text{sp}^{2.0}$ - (P-Sn-Bindungen im Sn_3P_3 -Inkrement), $\text{sp}^{3.2}$ - (P-Sn-Bindung vom Sn_2P_2 -Inkrement) und $\text{sp}^{2.9}$ -Hybridisierung (P-H-Bindung) aufweist.
- [11] M. Veith, V. Huch, R. Lisowsky, P. Hobein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 43.
- [12] A. Decker, D. Fenske, K. Maczek, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2863.
- [13] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277, zit. Lit.
- [14] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.

Achtfach koordiniertes [Bis(oxyiminodiacetat)-titan(IV)]²⁻- und neunfach koordiniertes [Bis(oxyiminodiacetat)aquazirconium(IV)]²⁻- Variationen der Struktur des Amavadins**

Spencer M. Harben, Paul D. Smith, Roy L. Beddoes, David Collison und C. David Garner*

Die Synthese und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NH}_4][\text{NMe}_4][\text{V}(\text{hida})_2]^{11}$, $(\text{hida})^{3-} = \text{Oxyiminodiacetat}$, war hinsichtlich der Strukturaufklärung des Amavadins,^[2] $\text{H}_2[\text{V}(\text{S,S-hidpa})_2]$, $(\text{hidpa})^{3-} = \text{Oxyimino-2,2'-dipropionat}$, bedeutend, da sich Vanadium in *Amanita muscaria* in dieser Form anreichert.^[3] Wir konnten zeigen, daß Amavadin eine neuartige Koordinationsgeometrie mit der Koordinationszahl (KZ) 8 hat. Jeder $(\text{hida})^{3-}$ -Ligand ist mit Vanadium über zwei einzählige Carboxygruppen und eine η^2 -N,O-Einheit verbunden. Die beiden η^2 -N,O-Gruppen sind *trans*-ständig und in einem Winkel von ca. 90° zueinander angeordnet. Die relative Anordnung der η^2 -N,O-Gruppen definiert die Δ - und Λ -Isomere am stereogenen Metallzentrum. Amavadin besteht aus einem 1:1-Gemisch der Diastereomere $[\Delta, \Lambda\text{-V}(\text{S,S-hidpa})_2]^{2-}$.^[3] Diese Koordinationschemie konnten wir auch mit anderen Übergangsmetallen realisieren, z. B. mit Mo,^[4] Nb und Ta.^[5] Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von $(\text{hida})^{3-}$ -Komplexen der Metalle Ti und Zr, wobei die Koordinationschemie der Oxyiminodicarboxylat-Liganden weiterentwickelt werden konnte. Die beiden Komplexe **1** und **2** konnten



in situ in H_2O hergestellt werden und fielen als farblose Kristalle an, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Abb. 1, 2).^[6] Beide Verbindungen enthalten die Δ - und Λ -Isomere der Anionen im Kristallgitter. Dabei hat das Anion von **1** die gleiche Struktur wie die Komplexe von $(\text{hida})^{3-}$ und $(\text{hidpa})^{3-}$ mit V^{IV} , V^{V} ,^[1, 3] Mo^{V} ,^[4] Nb^{V} und Ta^{V} .^[5] Die meisten der Ti-O- und Ti-N-Bindungen (siehe Abb. 1, Ti-O_C ca. 2.083; Ti-N

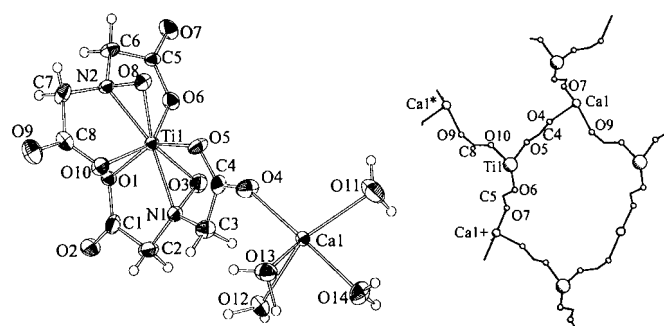


Abb. 1. Links: ORTEP-Ansicht der asymmetrischen Einheit von Δ -**1** im Kristall. Ti1-O1, 2.079(5) Å; Ti1-O5, 2.087(5) Å; Ti1-O6, 2.077(5) Å; Ti1-O10, 2.089(5) Å; Ti1-O3, 1.975(5) Å; Ti1-O8, 1.943(4) Å; Ti1-N1, 2.071(5) Å; Ti1-N2, 2.078(5) Å; N1-Ti1-O3, 40.6(2)^o; N2-Ti1-O8, 41.0(2)^o. Rechts: schematische Darstellung des Makrocyclen innerhalb des Kristallgitters.

*] Prof. Dr. C. D. Garner, Dr. S. M. Harben, Dr. P. D. Smith, R. L. Beddoes, Dr. D. Collison
Department of Chemistry, University of Manchester
Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)
Telefax: Int. + 061/2754616
E-mail: Dave.Garner@Manchester.ac.uk

**] Diese Arbeit wurde von der British Nuclear Fuels plc., unter anderem durch Stipendien für S.M.H. und P.D.S., sowie von der Royal Society (D.C.) gefördert.