

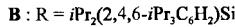
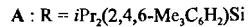
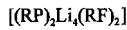
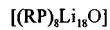
- [3] Übersichten: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1991, S. 45; A.-M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1183; T. A. Del-Donno, W. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8051; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3714; E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, 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**, *100*, 432 bzw. **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. Reisgys, 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. Reisgys, 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, $\alpha = 117.76(2)$, $\beta = 98.03(3)$, $\gamma = 103.57(3)$ °, $V = 2103(2)$ Å³, $Z = 1$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 7308 unabhängige Reflexe, davon 5366 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.052$, $wR2 = 0.142$, 420 Parameter. **3b:** triklin $P\bar{1}$, $a = 13.244(10)$, $b = 13.602(11)$, $c = 14.421(12)$ Å, $\alpha = 117.82(6)$, $\beta = 96.71(6)$, $\gamma = 104.77(6)$ °, $V = 2136(3)$ Å³, $Z = 1$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 7528 unabhängige Reflexe, davon 6111 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.046$, $wR2 = 0.126$, 548 Parameter. Die Messungen wurden mit einem Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer ($Mo_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107$ Å, ω -Scan) durchgeführt; empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung 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@chemcrys.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. Saboontchian, 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

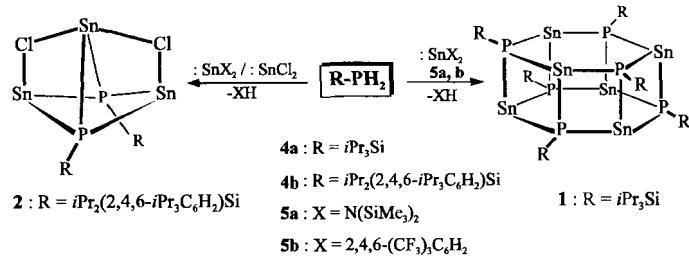
Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

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 Metallorganophosphanide.^[1, 2] Kürzlich berichteten wir über den Aufbau der ersten ionogenen Phosphandiyl-Heteroaggregate **A**^[3] und **B**,^[4] deren Li,P-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 Strukturmotive 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 Bochum 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. Pykkö (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 (¹⁹F-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 $\overline{1}$ -Symmetrie und spannt ein verzerrtes hexagonales Sn₆P₆-Prisma (Abb. 1) mit σ^3, λ^2 -koordinierten Zinn- und σ^4, λ^3 -koordinaten:

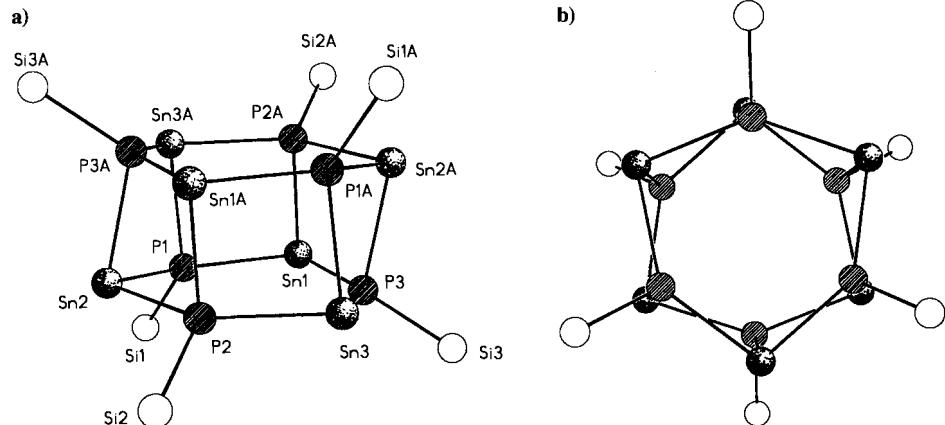


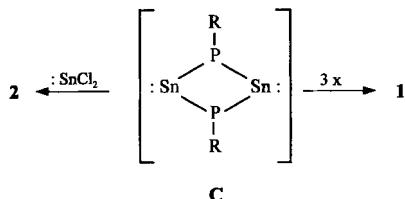
Abb. 1. a) Molekülstruktur von **1** im Kristall. Es ist nur eines der beiden sich kaum unterscheidenden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle gezeigt. Die Alkygruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn1-P1 2.611(3), Sn1-P3 2.642(3), Sn1-P2 2.654(3), Sn2-P1 2.613(3), Sn2-P2 2.628(3), Sn2-P3a 2.669(3), Sn3-P3 2.631(3), Sn3-P1a 2.671(3), Sn3-P2 2.634(3), P1-Si1 2.262(4), P2-Si2 2.269(4), P3-Si3 2.271(4); P1-Sn1-P3 100.76(10), P1-Sn1-P2a 86.99(9), P3-Sn1-P2a 88.54(9), Si1-P1-Sn1 106.03(13), Si1-P1-Sn2 105.93(13), Sn1-P1-Sn2 139.13(11), Si1-P1-Sn3a 126.59(14), Sn1-P1-Sn3a 90.19(9), Sn2-P1-Sn3a 90.77(10). b) Projektion des Sn₆P₆-Clusters in **1** entlang der Sn₃P₃-Ringe.

nierten Phosphorzentren auf. Sn1, Sn2, Sn3 und P1, P2, P3 befinden sich nur ca. 0.09 Å oberhalb (Phosphor) und unterhalb (Zinn) der besten hexagonalen Ebene. Die gemittelten Sn-P-Abstände in der Sn₃P₃-Ebene sind mit 2.626(3) Å nur geringfügig länger als die entsprechenden Sn-P-Abstände zwischen den beiden Sn₃P₃-Ebenen (2.665(3) Å). Die endocyclischen Winkel an den drei symmetrieeunabhängigen Sn-Zentren sind praktisch gleich: So beträgt die Winkelsumme für das Sn1-Atom 276.29(9)°, mit P1-Sn1-P2a 86.99(9), P3-Sn1-P1 100.76(10) und P3-Sn1-P2a 88.54(9)°. 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) (Sn3a-P1-Sn1), 90.77(10) (Sn3a-P1-Sn2) und 139.13(11)° (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 Sn(PR₂)₂-Derivaten (P-Sn-P ca. 97°) kürzere Sn-P-Abstände vorliegen (gemittelt 2.567(1) Å).^[8] Besondere Aufmerksamkeit verdient die ungewöhnliche Hochfeldlage des ³¹P-NMR-Singulettsignals mit Sn-Satelliten bei $\delta = -475.2$, mit dem vergleichsweise geringen Betrag von ${}^1J(^{31}P, {}^{117/119}Sn) = 708$ Hz. Wegen der mangelnden Löslichkeit von **1** konnte kein ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum erhalten werden. DFT-IGLO-Berechnungen (Dichtefunktional-Theorie mit „Individual Gauges for Localized Orbitals“)^[9] an der Stammverbindung H₆Sn₆P₆ **1*** unter expliziter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Korrekturen zeigen, daß Spin-Bahn-Aufspaltungen der 5p-Orbitale am Zinn signifikant zur ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung der ³¹P-Resonanz

beitragen: Zwar ergaben die Rechnungen bereits ohne Spin-Bahn-Korrekturen $\delta(^{31}P) = -274$, d.h. einen Wert bei relativ hohem Feld. Die berechneten Spin-Bahn-Beiträge (-80 ppm) führen jedoch zu einer weiteren Hochfeldverschiebung zu $\delta(^{31}P) = -354$. 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 Sn(PH₂)₂ ergaben $\delta(^{31}P) = -105$, 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 ³¹P-chemische Verschiebung so auffallend groß ist, liegt an den relativ großen Sn-P-Sn-Winkeln innerhalb des Sn₃P₃-Rings. Dadurch tragen die Phosphor-3s-Orbitale besonders stark zu den Sn-P-Bindungen im Sn₃P₃-Ring bei und ermöglichen eine sehr effektive Übertragung der Spin-Bahn-Effekte von den benachbarten Sn-Zentren.^[10a] Der Mechanismus der Bildung von **1** ist nicht bekannt. Das Sn₆P₆-Gerüst könnte allerdings durch schrittweise Assoziation von drei dimeren (RPSn)₂-Molekülen als Intermediate entstanden sein (Schema 1).

Die Bildung eines (RPSn)₂-Moleküls als Intermediat ist angesichts der Ergebnisse der Umsetzung des Diaminostannandiyls **5a** mit dem sperrigen Silylphosphan **4b** in Gegenwart von SnCl₂ sehr wahrscheinlich: Dabei entsteht der ungewöhnliche Sn₃P₂Cl₂-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 Sn₂P₂-Intermediat **C** und SnCl₂ beschrieben werden (Schema 1), wobei die



Schema 1. Bildung von **1** und **2** aus der hypothetischen Zwischenstufe **C**.

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 SnCl₂ abspaltet. Die Sn-P-Abstände in **2** sind nur unwesentlich verschieden (gemittelt 2.622(3) Å) und praktisch identisch mit den Werten in **1**. Der Cl3-Sn2-Cl4-Winkel beträgt 159.6(1)° und die (etwas verschiedenen) Sn2-Cl-Abstände in der SnCl₂-Hantel sind ca. 0.3 Å länger als der Sn1-Cl3 (2.583(3) Å) und der Sn3-Cl4-Abstand 2.565(3) Å; letzteres läßt sich durch die höhere Koordination des Sn2-Atoms erklären.

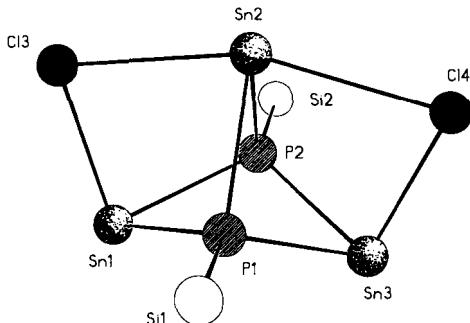


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Sn1-Sn1 2.583(3), Sn3-C13 2.565(3), Sn2-C13 2.889(3), Sn2-Cl14 2.947(3), Sn1-P1 2.630(3), Sn1-P2 2.620(3), Sn2-P1 2.636(3), Sn2-P2 2.619(3), Sn3-P1 2.617(3), Sn3-P2 2.614(3), P1-Si1 2.304(4), P2-Si2 2.303(4); Cl13-Sn2-Cl14 159.60(9), P1-Sn2-P2 72.65(9), Cl13-Sn1-P2 88.45(9), Cl13-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 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) erhalten.^[11] Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Singulett mit Sn-Satelliten bei $\delta = -122.4$ ($^1J(^{31}\text{P}, ^{117/119}\text{Sn}) = 1037 \text{ Hz}$). 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 Singulettsignal mit Sn-Satelliten ($^1J(\text{P}, \text{Sn}) = 793 \text{ Hz}$) 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 Dialkalmetallphosphandiide, obwohl auch hier einwertige Metallzentren vorliegen.^[3, 4] **3** entsteht beim Erhitzen von **4c** mit $[\{\text{CuOEt}\}_4] \mathbf{6}$ 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 plaziert, 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)

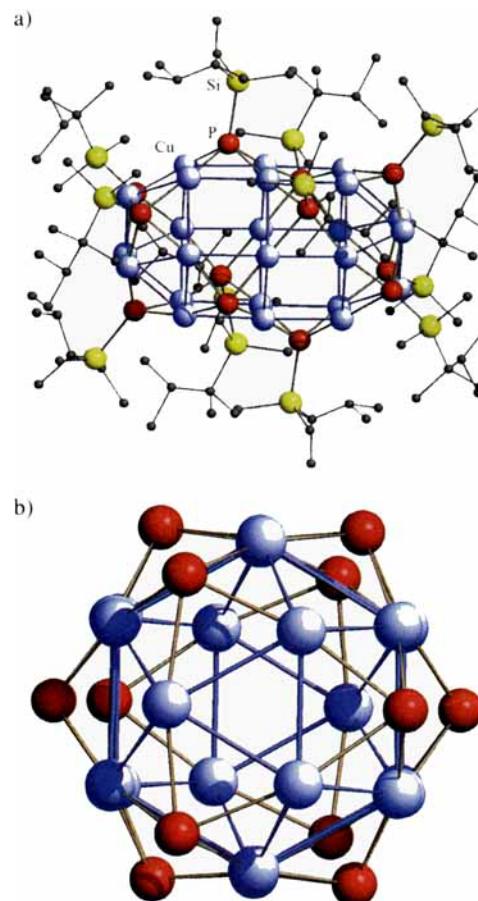


Abb. 3. a) Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte gemittelte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Cu-P 2.226(3), Cu-Cu 2.733(2), P-Si 2.239(3); P-Cu-P 164.67(10). b) Projektion des $\text{Cu}_{24}\text{P}_{12}$ -Clusters von **3** entlang der parallelen Cu_3 - und Cu_6 -Ringe. Cu: blau; P: rot.

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 $^\circ\text{C}$ (Zers.). ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.98$ (d, 108 H, Me, $J(\text{H}, \text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$), 1.16 (sept, 18 H, CHMe_2 , $J(\text{H}, \text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR (81 MHz): $\delta = -475.2$ (s, $^1J(\text{P}, \text{Sn}) = 708 \text{ Hz}$). 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 $^\circ\text{C}$ (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 , $J(\text{H}, \text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR (81 MHz): $\delta = -122.4$ (s, $^1J(\text{P}, \text{Sn}) = 1037 \text{ Hz}$); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1124 (M^+ , 12), 934 (($M - \text{SnCl}_2$) $^+$, 6), 774 (($M - \text{iPr}_2(\text{iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{SiP}$) $^+$, 28), 317 (($\text{iPr}_2(\text{iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Si}$) $^+$, 100). Korrekte C, H-Analyse.

3: Eine Lösung von 0.45 g **6** (0.82 mmol) in 20 mL Toluol wird unter Röhren 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 $^\circ\text{C}$ (Zers.). Korrekte C, H-Analyse.

Eingegangen am 18. Februar 1997 [Z 10133]

Stichworte: Cluster · Kupfer · Phosphor · Zinn

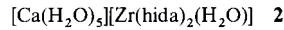
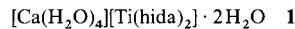
- [1] Übersicht: *Clusters and Colloids – From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994.
- [2] D. Fenske, F. Simon, *Angew. Chem. 1997, 109*, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36*, 230; R. Ahlrichs, M. von Arnim, J. Eisenmann, D. Fenske, *ibid. 1997, 109*, 243 bzw. *1997, 37*, 233.
- [3] M. Diess, 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. Diess, 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, $\alpha = 79.90(4)$, $\beta = 80.40(4)$, $\gamma = 74.51(4)$, $V = 3991(4)$ Å³, $Z = 2$, $\theta_{\max} = 23^\circ$, 11091 unabhängige Reflexe, davon 7322 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.052$, $wR_2 = 0.111$, 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 ($I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.049$, $wR_2 = 0.135$, 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 ($I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.038$, $wR_2 = 0.128$, 217 Parameter). Die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Siemens-Stoe-AED2- (1 und 2) sowie mit einem Siemens-P4-Diffraktometer (3) (Mo κ -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 Strukturfaktoren) 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@chemcrys.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*, Sn(PH₂)₂ und 2* wurde von experimentellen Strukturdaten der Derivate (1, Sn(PH₂)₂-Derivate in [8], 2) ausgegangen, und $d(P-H) = 1.43$ 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 eingegeführt: 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 Spinpolarisierung mit dem magnetischen Kerndrehmoment am Phosphor erklären. Eine detaillierte Darlegung der zugrundeliegenden Konzepte wird an anderer Stelle gegeben: M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, P. Pykkö, Veröffentlichung in Vorbereitung. b) Eine Hybridisierungsanalyse (NBO/NLMO-Analyse) liefert für den Phosphor in 2* ca. $sp^{2.6}$ (P-Sn-Bindungen) und $sp^{2.1}$ -Hybridisierung (P-H-Bindung), während der Phosphor in 1* ca. $sp^{2.0}$ (P-Sn-Bindungen im Sn_3P_3 -Inkrement), $sp^{5.2}$ (P-Sn-Bindung vom Sn_2P_2 -Inkrement) und $sp^{2.9}$ -Hybridisierung (P-H-Bindung) aufweist.
- [11] M. Veith, V. Huch, R. Lisowsky, P. Hobbein, *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 $[NH_4][NMe_4][V(hida)_2]$ ^[11], (hida)³⁻ = Oxyiminodiacetat, war hinsichtlich der Strukturaufklärung des Amavadins,^[2] $H_2[V(S,S-hidpa)_2]$, (hidpa)³⁻ = 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 (hidpa)³⁻-Ligand ist mit Vanadium über zwei einzähnige 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 $[\Delta, \Delta-V(S,S-hidpa)_2]^{2-}$.^[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 (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 (hida)³⁻ und (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

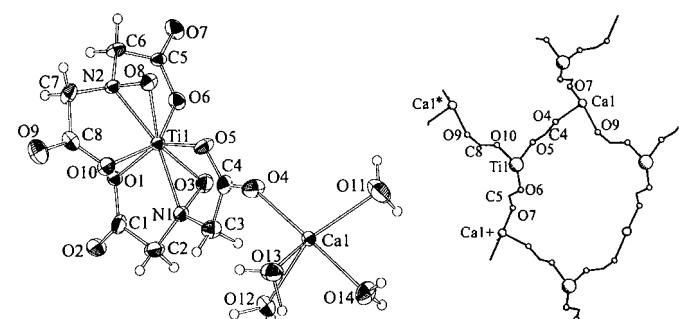


Abb. 1. Links: ORTEP-Ansicht der asymmetrischen Einheit von Δ -**1** im Kristall. Ti1-O1, 2.079(5) Å, Ti1-O5, 2.087(5) Å; Ti1-O6, 2.077(5) Å, Ti1-O10, 2.089(5); Ti1-O3, 1.975(5) Å, Ti1-O8, 1.943(4) Å; Ti1-N1, 2.071(5) Å; Ti1-N2, 2.078(5) Å; N1-Ti1-O3, 40.6(2)°; N2-Ti1-O8, 41.0(2)°. Rechts: schematische Darstellung des Makrocycles 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. + 061/275 4616
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.