

Rausch-Verhältnis ist hier deutlich schlechter. Daher werden nur die Hauptbestandteile wie das einfach geladene D4R-Ion (m/z 551) und die darauf folgende Peakserie mit einer Verschiebung von $\Delta(m/z)$ 14 zu höheren Massen detektiert, was auf den Austausch von Hydroxy- durch Methoxygruppen hinweist. Die Gründe für diese Unterschiede werden in einer folgenden Veröffentlichung, in der die Leistungsfähigkeit verschiedener Spektrometer verglichen wird, diskutiert.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die ESI-MS eine leistungsfähige Technik für die Analyse von Spezies in Lösung ist. Besonders Silicatoligomere mit hohen Massen können fragmentierungsarm aus der Lösung desorbiert werden. Falls diese Technik auf andere Systeme übertragen werden könnte, wäre die ESI-MS ideal geeignet zur Analyse von höheren Oligomeren, die die wesentlichen Spezies in nucleierenden (kristallisationskeimbildenden) Lösungen sind. Sogar aus stark alkalischen und konzentrierten Lösungen (0.5–1.0 M) mit hoher Ionenstärke konnten mit der ESI-MS verlässlich Spezies detektiert werden, ohne störend in das System einzugreifen. D4R-Ionen wurden mit Ladungen bis zu -4 und in verschieden stark hydroxylierten und methoxylierten Zuständen beobachtet; entsprechende Informationen sind mit der NMR-Spektroskopie nicht zugänglich. Die Möglichkeiten der Massenspektrometrie werden in Systemen, in denen die NMR-Spektroskopie mangels geeigneter Kerne versagt, noch deutlicher werden.

Experimentelles

Lösungen, in denen Doppelvierring(D4R)-Silicatoligomere stabilisiert sind, wurden durch Auflösen von 0.75 g (12.45 mmol) SiO_2 (Aerosil 130, Degussa) in 5 g wässriger Tetramethylammoniumhydroxid(TMAOH)-Lösung (25 Gew.-%, Aldrich), 4.67 g Wasser (Millipore) und 5.625 g (175.55 mmol) Methanol (Fluka, p.a.) präpariert. Zur Herstellung der Lösungen mit Doppeldreiring(D3R)-Oligomeren wurden 0.193 g (3.21 mmol) Aerosil 130 in 5 g wässriger Tetraethylammoniumhydroxid-(TEAOH)-Lösung (35 Gew.-%, Aldrich), 0.146 g Wasser (Millipore) und 1.817 g (39.5 mmol) Ethanol (Fischer&Rinteln, puriss.) gelöst. Alle Lösungen wurden 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 18 h auf 70°C erwärmt. Die klaren Lösungen wurden dann durch Polyethersulfonfilter (0.2 μm Porenweite, Nalgene) filtriert, bevor sie in das Massenspektrometer injiziert wurden. Die Massenspektren wurden mit einem Fisons-VG-Plattform-II-Quadrupolmassenspektrometer aufgenommen. Die Probe wurde direkt über ein Rheodyneventil injiziert. Die Gegenspannung (Cone-Skimmer) wurde zwischen 30 und 100 Volt variiert. Zur Verifizierung der Resultate wurden die entsprechenden Lösungen mit einem zweiten Quadrupolmassenspektrometer (Hewlett Packard HP MS-Engine 5989B), ausgestattet mit einer Analytica-of-Brandford-ESI-Quelle, überprüft. Die Proben wurden mit einer HPLC-Pumpe in das Spektrometer injiziert und bei einer ESI-Spannung von 3640 V, einer Fließgeschwindigkeit von $40 \mu\text{L min}^{-1}$, einer Desolvatationstemperatur von 150°C , einer CapEx-Spannung von -133 V und einer Skimmerspannung von -31.5 V vermessen.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden an einem Bruker-AMX-400-Spektrometer bei 79.483 MHz aufgenommen. Den Proben wurde D_2O für die Deuterium-Lockfrequenz zugesetzt. Um den Siliciumuntergrund zu minimieren, wurde in einem 10-mm-PTFE-NMR-Röhrchen gemessen. Zur Protonenentkopplung wurde eine $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -inverse-gated-Pulsfrequenz mit einem waltz16-Pulsprogramm benutzt. Gewöhnlich wurde ein 13.6- μs -Puls mit 8 s Relaxationszeit zwischen jeder Messsequenz für die ^{29}Si -Bestimmung benutzt. Je nach Konzentration der Probe variierte die Zahl der Messsequenzen zwischen 15000 und 30000.

Eingegangen am 8. Mai 2000 [Z15088]

- [1] a) J. A. Dirksen, T. A. Ring, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 2389–2427; b) E. Matijevic, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 412–426.
- [2] a) T. Løver, W. Henderson, G. A. Bowmaker, J. M. Seakins, R. P. Cooney, *J. Mater. Chem.* **1997**, *8*, 1553–1558; b) F. Sobott, S. A. Schunk, F. Schüth, B. Brutschy, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2353–2359; c) D. A. Loy, J. P. Carpenter, S. A. Yamanaka, M. D. McClain, J. Greaves, S. Hobson, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4129–4140; d) S. Cristoni, L. Armelao, S. Groß, E. Tondello, P. Traldi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 662–668.
- [3] A. V. McCormick, A. T. Bell, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1989**, *31*, 97–127.
- [4] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston, **1990**.
- [5] a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205–2236; b) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741–1748.

Ein Postulat bricht: Synthese und Molekülstruktur zweikerniger Rhodiumkomplexe mit verbrückenden und semiverbrückenden Trialkylphosphanliganden**

Thomas Pechmann, Carsten D. Brandt und Helmut Werner*

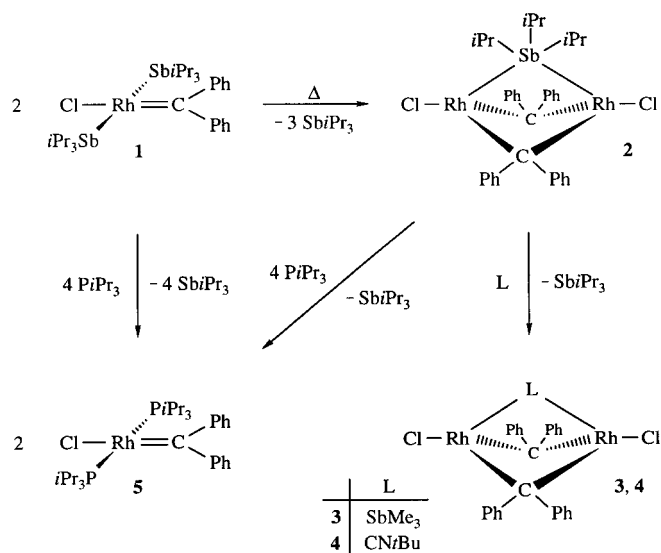
In memoriam John Osborn

Tertiäre Phosphane PR_3 mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl zählen ebenso wie CO zu den bekanntesten Liganden in der Koordinationschemie.^[1] Während jedoch von CO nicht nur zahlreiche Metallkomplexe mit *terminalen*, sondern auch mit *verbrückenden* Carbonylliganden bekannt sind, trifft dies für tertiäre Phosphane nicht zu. Die Lehrbücher der Anorganischen Chemie^[2] sowie die entsprechenden Monographien und Übersichtsartikel^[3] betonen einhellig, dass tertiäre Phosphane (und ebenso die entsprechenden Arsane AsR_3 und Stibane SbR_3) nur als terminal gebundene Liganden fungieren.

Dieses Postulat hatten wir kürzlich erstmals ins Wanken gebracht, als wir zeigten, dass bei der Thermolyse der quadratisch-planaren Vorstufe **1** der Zweikernkomplex **2** entsteht und ausgehend von diesem durch Austausch des verbrückenden Sb/Pr_3 -Liganden durch SbMe_3 und CNiBu die Verbindungen **3** und **4** erhältlich sind (Schema 1).^[4] Eine Substitution des Stibans durch ein tertiäres Phosphan gelang jedoch nicht. Bei der Reaktion von **2** mit PiPr_3 entstand nicht $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-PiPr}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2]$, sondern unter Verdrängung des

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. T. Pechmann, Dipl.-Chem. C. D. Brandt
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. J. Wolf und Herrn Dr. U. Herber, Universität Würzburg, für zahlreiche wertvolle Anregungen.



Schema 1.

Stibans und Spaltung der Carbenbrücken der einkernige Komplex **5**. Wir haben jetzt gefunden, dass durch Austausch eines der Chloroliganden in **2** gegen Acetylacetonat (acac) die Reaktivität der Stiban-verbrückten Zweikernverbindung entscheidend beeinflusst und der Traum von der Isolierung eines Übergangsmetallkomplexes mit der Struktureinheit $M(\mu\text{-PR}_3)_2M$ verwirklicht werden kann.

Die aus **2** und einer äquimolaren Menge $[\text{Ti}(\text{acac})]$ zugängliche Zweikernverbindung **6** reagiert mit PMe_3 im Molverhältnis 1:1 in Pentan/Diethylether unter Bildung des Substitutionsprodukts **7** (Schema 2), das nach Umkristallisation aus Aceton in Form rotbrauner Kristalle isoliert wird. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** (in C_6D_6) zeigt ein Dublett von Dubletts bei $\delta = -36.4$ und lässt anhand der ^{31}P - ^{103}Rh -Kopplungskonstanten von 147.5 und 81.4 Hz erkennen, dass der PMe_3 -Ligand nicht terminal an eines der Metallzentren gebunden ist. Für die Verbindung $[(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}(\text{p-Tol})_2\text{Rh}(\text{acac})(\text{PMe}_3)\}]$, die durch schrittweise Umsetzung von $[(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-Sb}(\text{iPr})\text{Pr}_3)\{\mu\text{-C}(\text{p-Tol})_2\text{Rh}(\text{acac})\}]$ mit PMe_3

und CO entsteht und eine endständige Rh-PMe_3 -Bindung enthält,^[5] betragen die ^{31}P - ^{103}Rh -Kopplungskonstanten des bei $\delta = -5.2$ auftretenden Signals 129.7 und 7.6 Hz. Unterschiede in dieser Größenordnung für die Werte von $^1J(^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh})$ und $^3J(^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh})$ werden auch in den Spektren einiger anderer Zweikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{L})_x\text{Rh}(\mu\text{-X})_n\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{L}')_y]$ für das Signal des terminal koordinierten Trimethylphosphanliganden gefunden.^[6] Die Reaktion von **6** mit PEt_3 verläuft analog zu der mit PMe_3 und liefert die Verbindung **8** in 81 % Ausbeute.

Die Kristallstrukturanalyse von **7** (Abbildung 1) bestätigt,^[7] dass der Phosphanligand nicht terminal gebunden ist, sondern eine *semiverbrückende* Position einnimmt.^[8] Charakteristisch sind außer den Abständen Rh1-P und Rh2-P vor allem die

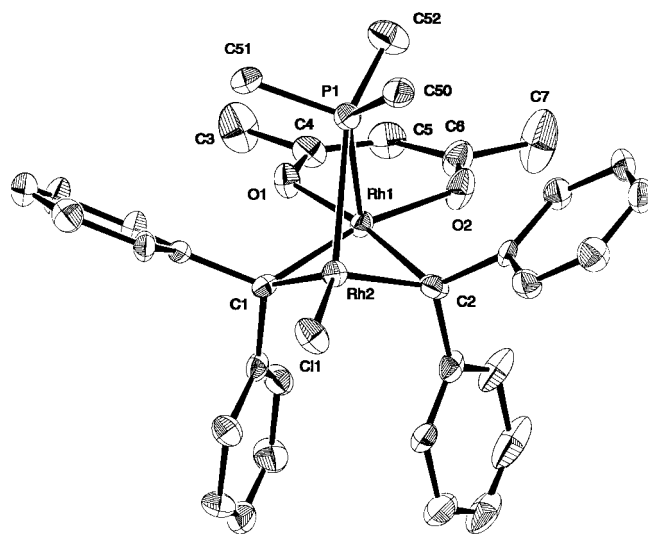
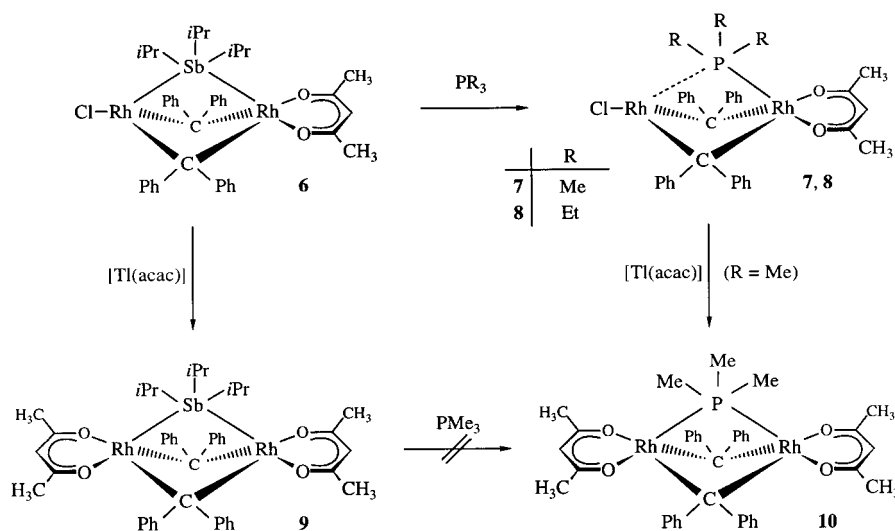


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7** (ORTEP-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-Rh2 2.5318(8), Rh1-P1 2.2406(15), Rh2-P1 2.8410(14), Rh1-C1 2.060(5), Rh1-C2 2.057(5), Rh2-C1 1.939(5), Rh2-C2 1.949(5), Rh1-O1 2.115(3), Rh1-O2 2.116(4), Rh2-C1 2.3072(15), Rh1-P1-Rh2 58.34(4), P1-Rh1-Rh2 72.78(4), P1-Rh2-Rh1 48.88(4), Rh1-Rh2-C1 172.30(4), Rh1-C1-Rh2 78.49(16), Rh1-C2-Rh2 78.36(18), C1-Rh1-C2 86.77(19), C1-Rh2-C2 93.3(2), O1-Rh1-O2 85.42(13).



Schema 2.

Bindungswinkel im Rh_2P -Dreieck, die deutlich kleiner als 90° sind. Läge eine nichtverbrückende Anordnung vor, so sollte der Winkel Rh1-Rh2-P wesentlich größer als 90° sein.^[9] Die höhere Koordinationszahl an Rh1 gegenüber der an Rh2 hat zur Folge, dass nicht nur der Phosphan-, sondern auch die beiden Diphenylcarbenliganden die beiden Metallzentren unsymmetrisch koordinieren. Die Abstände Rh2-C1 und Rh2-C2 sind ca. 0.11 Å kürzer als diejenigen von Rh1 zu C1 und C2 , ähnlich wie es auch für **6** gefunden wird.^[10] Die Bindung Rh1-Rh2 in **7** ist sehr kurz (2.5318(8) Å) und ähnelt damit der im zweikernigen Komplex **2** (2.5349(5) Å).^[4a]

Die Verbindung **7** reagiert mit [Ti(acac)] im Molverhältnis 1:1.2 in Aceton bei Raumtemperatur unter Austausch des Chlorid- gegen den Acetylacetonatliganden zum Zweikernkomplex **10** (Schema 2). Die Ausbeute an dem hellbraunen, wenig luftempfindlichen Feststoff beträgt 98%. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **10** zeigt im Unterschied zu dem von **7** nicht ein Dublett von Dubletts, sondern ein Triplett, was darauf hinweist, dass der Trimethylphosphanligand *verbrückend* (und nicht *semiverbrückend*) an die beiden Rhodiumatome gebunden ist. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt diese Annahme (Abbildung 2).^[7] Die beiden Rh-P-Bindungen sind zwar nicht exakt gleich lang, doch ist die Differenz von ca. 0.3 Å nur halb so groß wie in **7**. Da weder das ^{31}P - noch das ^1H -NMR-Spektrum von **10** temperaturabhängig ist, könnte es

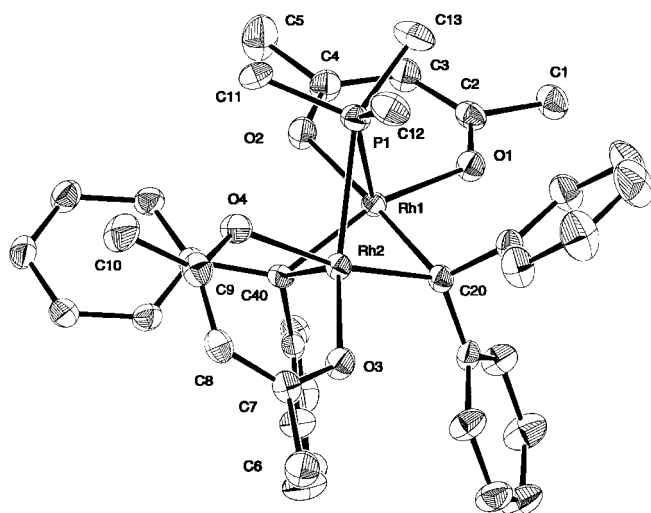


Abbildung 2. Molekülstruktur von **10** (ORTEP-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-Rh2 2.5281(5), Rh1-P1 2.2707(7), Rh2-P1 2.5700(8), Rh1-C20 2.069(3), Rh1-C40 2.038(2), Rh2-C20 1.995(2), Rh2-C40 1.974(3), Rh1-O1 2.1138(18), Rh1-O2 2.1596(19), Rh2-O3 2.0760(19), Rh2-O4 2.2097(19); Rh1-P1-Rh2 62.61(2), P1-Rh1-Rh2 64.50(2), P1-Rh2-Rh1 52.890(19), Rh1-C20-Rh2 76.90(9), Rh1-C40-Rh2 78.09(9), C20-Rh1-C40 84.55(10), C20-Rh2-C40 88.23(10), O1-Rh1-O2 84.11(7), O3-Rh2-O4 83.67(7).

sein, dass die im Kristall gefundene geringe Abweichung von der Idealsymmetrie des sterisch recht überladenen Moleküls auf Packungseffekte zurückzuführen ist. Wichtig erscheint uns der Befund, dass die Bindungswinkel Rh1-Rh2-P, Rh2-Rh1-P und Rh1-P-Rh2 nur um maximal 7.1° vom 60°-Wert eines gleichschenkligen Dreiecks abweichen. Es sollte noch erwähnt werden, dass die Herstellung von **10** aus **9** durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge PMe_3 nicht gelingt. Hierbei entsteht eine Zweikernverbindung, die vermutlich einen terminal gebundenen Phosphanliganden enthält, deren genaue Struktur aber noch nicht bestimmt ist.

Die vorgestellten Komplexe **7**, **8** und **10** sind die ersten Zweikernkomplexe mit semiverbrückenden bzw. verbrückenden Trialkylphosphanliganden. Auf die Möglichkeit, dass Phosphane (speziell Ph_2PH) eine Brückenposition einnehmen könnten, hat unseres Wissens Braunstein erstmals aufmerksam gemacht.^[11] Etwas später haben van Leeuwen und Mitarbeiter eine zweikernige dikationische Palladium(II)-Verbindung mit zwei chelatartig gebundenen 1,3-Bis(diphenylphos-

phenyl)propan-Liganden beschrieben, in der zwei der insgesamt vier PPh_2 -Gruppen eine unsymmetrische Brückenposition zu den beiden Palladiumatomen einnehmen.^[12] Eine nahezu symmetrische, dreifach verbrückende Funktion ist von PF_3 in einem Pd_3 -Komplex bekannt,^[13] was angesichts der Ähnlichkeit im Koordinationsverhalten von CO und PF_3 jedoch nicht sehr überraschend ist.^[14]

Experimentelles

7: Eine Lösung von 77 mg (0.08 mmol) **6** in 30 mL Pentan/Diethylether (2/1) wird bei -78°C mit 8.6 µL (0.08 mmol) Trimethylphosphan versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 30 min gerührt. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag der Reaktionslösung von Dunkelrot nach Gelb und die Bildung eines rotbraunen Feststoffs. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der verbleibende Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan/Diethylether (2/1) gewaschen. Nach Umkristallisation aus 15 mL Aceton bei 5°C isoliert man rotbraune Kristalle, die im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 51 mg (82%); Schmp. 204°C (Zersetzung); ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.45$ (s, 1H; CH von acac), 1.89 (s, 6H; CH_3 von acac), 0.74 (d, $^2J(\text{P,H}) = 10.6$ Hz, 9H; PCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 189.3$ (s; CO von acac), 174.8 (ddd, $^1J(\text{Rh,C}) = 30.5$, $^1J(\text{Rh',C}) = 20.7$, $^2J(\text{P,C}) = 3.6$ Hz; CPh_2), 100.9 (d, $^3J(\text{Rh,C}) = 1.5$ Hz; CH von acac), 28.2 (s; CH_3 von acac), 22.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 40.7$ Hz; PCH_3); ^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -36.4$ (dd, $^1J(\text{Rh,P}) = 147.5$, $^1J(\text{Rh',P}) = 81.4$ Hz); ^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -29.0$ (dd, $^1J(\text{Rh,P}) = 154.6$, $^1J(\text{Rh',P}) = 70.3$ Hz).

8: Herstellung wie für **7** beschrieben. Schwarzbraune Kristalle; Ausbeute: 81%; Schmp. 146°C (Zersetzung); ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.54$ (s, 1H; CH von acac), 1.94 (s, 6H; CH_3 von acac), 1.13 (m, 6H; PCH_2), 0.69 (m, 9H; PCH_2CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 189.4$ (s; CO von acac), 171.7 (ddd, $^1J(\text{Rh,C}) = 31.6$, $^1J(\text{Rh',C}) = 21.5$, $^2J(\text{P,C}) = 4.0$ Hz; CPh_2), 101.2 (d, $^3J(\text{Rh,C}) = 1.8$ Hz; CH von acac), 28.6 (d, $^3J(\text{Rh,C}) = 1.1$ Hz; CH_3 von acac), 21.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 34.5$ Hz; PCH_2), 8.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 5.1$ Hz; PCH_2CH_3); ^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.7$ (dd, $^1J(\text{Rh,P}) = 144.9$, $^1J(\text{Rh',P}) = 68.7$ Hz).

10: Eine Lösung von 119 mg (0.13 mmol) **7** in 20 mL Aceton wird mit 47 mg (0.15 mmol) [Ti(acac)] versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand dreimal mit je 30 mL Pentan/Diethylether (2/1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum vom Solvens befreit und der verbleibende Rückstand wird bei -30°C dreimal mit je 3 mL Pentan gewaschen. Nach Umkristallisation aus 10 mL Aceton bei 5°C isoliert man hellbraune Kristalle, die im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 103 mg (98%); Schmp. 62°C (Zersetzung); ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.54$ (s, 2H; CH von acac), 1.96 (s, 12H; CH_3 von acac), 1.06 (d, $^2J(\text{P,H}) = 11.0$ Hz, 9H; PCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 188.7$ (s; CO von acac), 170.7 (dt, $^1J(\text{Rh,C}) = 24.7$, $^2J(\text{P,C}) = 4.4$ Hz; CPh_2), 100.8 (s; CH von acac), 28.4 (s; CH_3 von acac), 22.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 39.6$ Hz; PCH_3); ^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -30.4$ (t, $^1J(\text{Rh,P}) = 110.6$ Hz).

Eingegangen am 23. Juni 2000 [Z15316]

- [1] a) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) R. Demuth, F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, 2. Aufl., Salle und Sauerländer, Frankfurt, **1992**.
- [2] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, Kap. XIV; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, Kap. 16.4; c) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1999**, Kap. 4.3.
- [3] a) G. Booth in *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley, New York, **1972**, Kap. 3A; b) O. Stelzer, *Top. Phosphorus Chem.* **1977**, 9, 1–229; c) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1979**; d) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 363–368; e) C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson,

- R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 989–1066.
- [4] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97–99; b) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331–336.
- [5] U. Herber, Dissertation, Universität Würzburg, **2000**.
- [6] a) H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 97–107; b) B. Klingert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 119–128.
- [7] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: **7**: Kristalle aus Aceton, $C_{34}H_{36}ClO_2PRh_2$ ($M_r = 748.90$); Kristallabmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.30$ mm³; monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 33.925(7)$, $b = 10.279(2)$, $c = 18.109(4)$ Å, $\beta = 98.15(3)^\circ$, $Z = 8$, $V = 6251(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.591$ g cm⁻³; $T = 173(2)$ K; $2\theta = 50.00^\circ$; 12 940 gemessene Reflexe, davon 5450 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0663$), 3183 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); IPDS (Stoe), $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur; Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren; $R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0575$ (für 3183 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0814$, $wR_2 = 0.0632$ (für alle 5450 Datenreflexe); Reflex/Parameter-Verhältnis 14.93; max./min. Restelektronendichte $+0.537/-1.091$ e Å⁻³. – **10**: Kristalle aus Aceton, $C_{39}H_{43}O_4PRh_2$ ($M_r = 812.52$); Kristallabmessungen $0.40 \times 0.40 \times 0.40$ mm³; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 10.436(2)$, $b = 21.5125(10)$, $c = 16.678(4)$ Å, $\beta = 107.843(10)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3564.2(11)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.514$ g cm⁻³; $T = 193(2)$ K; $2\theta = 53.92^\circ$; 9426 gemessene Reflexe, davon 7753 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0216$), 6642 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); CAD4 (Enraf-Nonius), $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Zr-Filter (Faktor 15.20); Lp-Korrektur; Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren; $R_1 = 0.0292$, $wR_2 = 0.0662$ (für 6642 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0375$, $wR_2 = 0.0713$ (für alle 7753 Datenreflexe); Reflex/Parameter-Verhältnis 18.37; max./min. Restelektronendichte $+0.355/-0.856$ e Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-146302 (**7**) und -146303 (**10**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Zur Definition von „semiverbrückend“ siehe: C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 225.
- [9] In der Zweikernverbindung [(acac)Rh(μ -CO){ μ -C(*p*-Tol)₂}]₂Rh(acac)(PMe₃) beträgt der Winkel Rh–Rh–P 132.89(4)°.^[5]
- [10] U. Herber, B. Weberndörfer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1707–1710, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1609–1613.
- [11] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusauroy, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 931–934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 923–925.
- [12] P. H. M. Budzelaar, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *Organometallics* **1992**, *11*, 23–25.
- [13] A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3937–3942.
- [14] a) T. Kruck, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 27–43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 53–69; b) J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 363–469.
- [15] Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Phenylgruppen wurden der Einfachheit halber weggelassen.

Das Cl₄⁺-Ion**

Stefan Seidel und Konrad Seppelt*

Das erste Oxidationsprodukt des Chlormoleküls, Cl₂⁺, widersetzt sich hartnäckig seiner Herstellung im chemischen System. Im verdünnten Gaszustand kann es UV-spektroskopisch nachgewiesen werden.^[1] Der verkürzte Cl–Cl-Abstand von 189 pm und die erhöhte Valenzfrequenz von 645.3 cm⁻¹ von Cl₂⁺ gegenüber molekularem Cl₂ (199 pm bzw. 558 cm⁻¹) entsprechen einer Eineinhalbfachbindung. Dagegen sind das kirschrote Br₂^{+[2–7]} und das hellblaue I₂⁺ seit langer Zeit bekannt und genau untersucht.^[8, 9] I₂⁺ wurde aufgrund seiner Farbe bereits 1882 beim Auflösen von I₂ in Oleum beobachtet,^[10–12] aber erst 1966 als solches erkannt.^[8]

Wir haben kürzlich gezeigt, dass die Oxidation von Cl₂ mit O₂⁺SbF₆⁻ das bemerkenswerte, trapezförmige Cl₂O₂⁺-Ion liefert, das als *side-on-π*-Komplex von (Singulett-) O₂ an Cl₂⁺ beschrieben werden kann.^[13] Da die Bindung des O₂-Moleküls an Cl₂⁺ reversibel ist, wie wir mit Isotopenmarkierung gezeigt haben, könnte Cl₂⁺ herstellbar sein, wenn sauerstofffrei gearbeitet wird. Als Oxidationsmittel wählen wir demgemäß Iridiumhexafluorid mit einer Elektronenaffinität (EA) von ca. 6.5 eV,^[14, 15] welches die Oxidation von Cl₂ mit einem 1. Ionisierungspotential (IP) von 11.5 eV gerade bewerkstelligen sollte, wenn man diese Werte mit denen von PtF₆ (EA 7.0 eV) und Xenon (1. IP 12.12 eV) vergleicht.^[14, 15] Deren Reaktion führte bekanntlich zur ersten Xenonverbindung „XePtF₆“ mit immer noch nicht genau etablierter Zusammensetzung.^[16] Dieser Überschlagerrechnung liegt die Vereinfachung zugrunde, dass die Gitterenergien von Cl₂⁺IrF₆⁻ und Xe⁺PtF₆⁻ sehr ähnlich sein sollten.

Die Reaktion nach Gleichung (1) läuft jedoch unter Bildung des Cl₄⁺-Ion ab. Erhalten wird Cl₄⁺IrF₆⁻ als blauer



Feststoff, der sich oberhalb –78 °C zu Salzen des Cl₃⁺-Ions zersetzt, die mit anderen Anionen mittlerweile genau bekannt sind.^[13] Elementares Chlor kann auch durch chlorhaltige Substanzen ersetzt werden, z. B. CF₂Cl₂. Trotz seiner Instabilität konnte Cl₄⁺IrF₆⁻ durch die Kristallstrukturanalyse, das Raman- und das ESR-Spektrum charakterisiert sowie durch Berechnungen simuliert werden.

Laut Kristallstrukturanalyse weist die Verbindung ein rechteckiges Cl₄⁺-Ion auf, welches keine auffälligen Kontakte zu den Fluoratomen des oktaedrischen IrF₆⁻-Ions hat (Abbildung 1). Der kurze Cl–Cl-Abstand ist gegenüber dem in Cl₂ deutlich verkürzt, aber etwas länger als im gasförmigen Cl₂⁺. Das entspricht dem Oxidationszustand Cl₂^{+1/2}. Die Assoziation der beiden Teile kommt wie in Cl₂O₂⁺ durch π*-π*-Wechselwirkungen zustande, wie durch Ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen gezeigt werden

[*] Prof. K. Seppelt, Dipl.-Chem. S. Seidel
Institut für Chemie der Freien Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8384289
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.