

1H), 6.70 (m, 2H), 7.20 (d, 2H, $J=16.3$ Hz), 7.28–7.33 (m, 2H), 7.45–7.55 (m, 6H); HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{28}H_{28}N_3BF_2$: 455.2344, gef.: 455.2352.

Eingegangen am 11. Juli 2000 [Z15432]

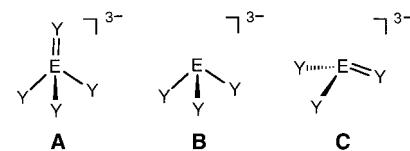
- [1] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] a) V. Goulle, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1034–1036; b) H. Spreitzer, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1150–1158; c) M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heinl, J. Breu, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1391–1393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1333–1335; d) R. Bergonzi, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 31–46.
- [3] a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, 364, 42–44; b) K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 968–969.
- [4] M. P. Debreczeny, W. A. Svec, E. M. Marsh, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8174–8175; L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 737–740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 674–678.
- [5] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 1995.
- [6] V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 405–414.
- [7] a) T. Gareis, C. Huber, O. S. Wolfbeis, J. Daub, *Chem. Commun.* **1997**, 1717–1718; b) M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10211–10220.
- [8] a) M. P. Debreczeny, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *Science* **1996**, 274, 584–587; b) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3996–3997.
- [9] a) J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7801–7806; b) J. Chen, A. Burghart, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2900–2906; c) R. P. Haugland, H. C. Kang (Molecular Probes, Inc.), US 4774339, **1988** [*Chem. Abstr.* **1988**, 112, 160477v].
- [10] a) J.-F. Létard, R. Lapouyade, W. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2441–2447; b) A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2925–2927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2664–2666; c) J. L. Bricks, J. L. Slominskii, M. A. Kudinova, A. I. Tolmachev, K. Rurack, U. Resch-Genger, W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, 132, 193–208.
- [11] $\mu_g = 2.5$ D auf der mit AM1 (AMPAC 5.0, Semichem, Inc., 1994) optimierten Grundzustandsgeometrie.
- [12] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 440–447.
- [13] Unter Zuhilfenahme des Lippert-Mataga-Formalismus^[16] (der Onsager-Wechselwirkungsradius wurde auf Basis der optimierten Grundzustandsgeometrie und einer von Lippert für gestreckte Moleküle vorgeschlagenen Methode zu 7 Å angenommen)^[16a] wurde eine Dipolmomentsänderung $\mu_e - \mu_g = 17.5$ D zwischen Grund- und angeregtem Zustand aus einer Auftragung von Stokes-Verschiebung und Lösungsmittelpolaritätsfunktion erhalten.
- [14] *trans-cis*-Isomerisierungen wurden während unserer Arbeiten nicht beobachtet.
- [15] Es wurden keine biexponentielle Zerfälle, Anklingzeiten oder andere experimentelle Hinweise^[1b] auf eine Reaktion im angeregten Zustand erhalten. Dies legt nahe, dass der Franck-Condon-angeregte Zustand sehr schnell zum ¹CT-Zustand relaxiert.
- [16] a) E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **1957**, 61, 962–975; b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 465–470.
- [17] a) D. Magde, J. H. Brannon, T. L. Cremers, J. Olmsted III, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 696–699; b) D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107–1114; c) U. Resch, K. Rurack, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, 3105, 96–103.
- [18] M. Büschel, C. Stadler, C. Lambert, M. Beck, J. Daub, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 484, 24–32 zit. Lit.
- [19] Der pK_a -Wert wurde durch UV/Vis-spektrophotometrische Titration (Ethanol/Wasser 1/1 (v/v), Messung der Abnahme/Zunahme der Absorptionsbanden bei 600/556 nm) und nach Auswertung nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ($pK_a = \text{pH} - \lg[(A_{\max} - A)/(A - A_{\min})]$) zu 2.63 bestimmt; für weitere experimentelle Details siehe M. Maus, K. Rurack, *New J. Chem.* **2000**, 24, 677–686.

Ein neuer Zugang zu Komplexen mit gemischten Elementliganden der 15. und 16. Gruppe – die Bildung ungewöhnlicher Trichalkogenophosphonat-Liganden in Fe/Cr-Clustern**

Manfred Scheer,* Shubhangi B. Umbarkar,
Saurav Chatterjee, Rajiv Trivedi und Pradeep Mathur*

Professor Henri Brunner zum 65. Geburtstag gewidmet

Während der letzten Jahrzehnte hat sich die Komplexchemie „nackter“ Hauptgruppenelementliganden als ein faszinierendes Forschungsgebiet etabliert. Innerhalb dieses Gebietes sind Komplexe mit Liganden aus unterschiedlichen Hauptgruppenelementen sehr selten und hauptsächlich in der Elementkombination der 15. und 16. Gruppe bekannt.^[1] Bei der Herstellung solcher Komplexe werden in der Regel E_4Y_n -Käfige (E = Element der 15. Gruppe, Y = Element der 16. Gruppe; $n = 3, 4$) oder deren Metallsalze, z.B. $M_3^IAsS_3$, verwendet; eine weitere Methode ist die Chalkogenierung von Pnikogenidkomplexen. Unlängst setzten Fenske et al. $SP(SSiMe_3)_3$ als Ausgangsstoff zur Synthese von $(PS_4)^{3-}$ - und $(P_2S_6)^{4-}$ -Ligandkomplexen ein.^[2] Während EY_4^{3-} (Typ A; E = P, As; Y = S, Se) als Ligand in einigen Komplexen existiert, wurden EY_3^{3-} -Liganden (Typ B) in molekularen Komplexen lediglich für E = As in $[Cp'_3Ti_2(\mu-O)(\mu-AsS_3)]$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_4Me$)^[3] und für E = P in $[Pd_3(PS_4)(PS_3)-(PEt_3)_4]$ ^[2b] beobachtet. Komplexliganden des Typs C sind bisher nicht beschrieben worden.



Wir berichten über eine neue Methode zur Herstellung gemischter Elementliganden der 15. und 16. Gruppe, bei der die entsprechenden Elementligandkomplexe miteinander zur Reaktion gebracht werden. Dadurch werden Trichalkogenophosphonat-Liganden vom Typ C für Y = S, Se zugänglich.

Unsere anfänglichen Versuche, gemischte Metallcluster mit Chalkogenid-Phosphor-Brückenzentren zu synthetisieren, basierten auf Thermolyse- und Photolysereaktionen von $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-Y)_2]$ (Y = S (**1a**) oder Se (**1b**)) mit

[*] M. Scheer, S. B. Umbarkar

Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe
Engesserstraße, Geb 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

Fax: (+49) 721-661921

E-mail: mascheer@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

P. Mathur, S. Chatterjee, R. Trivedi

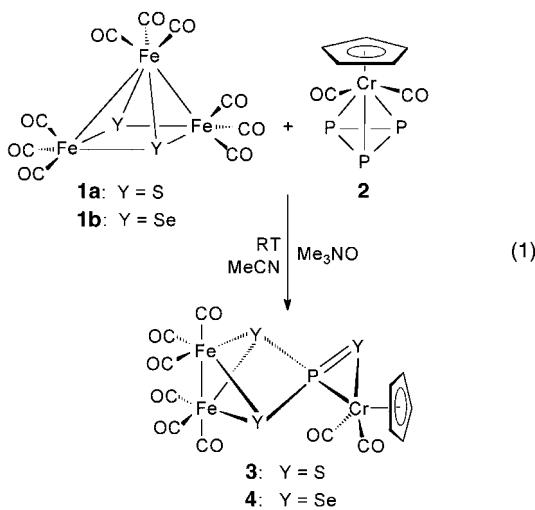
Chemistry Department, Indian Institute of Technology
Bombay 400 076 (Indien)

Fax: (+91) 22-5724089

E-mail: mathur@chem.iitb.ernet.in

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem DAAD gefördert.

[CpCr(CO)₂(η^3 -P₃)] **2**. Unter diesen Bedingungen wurden allerdings keine neuen Produkte erhalten. Entweder wurden die Ausgangsstoffe zurückgewonnen, oder **1** zersetzte sich nach längeren Reaktionszeiten. Demgegenüber brachte die Verwendung von Trimethylaminoxid den gewünschten Erfolg, sodass in dessen Anwesenheit nach der Reaktion von **1** mit **2** in Acetonitril die Isolierung der neuen Komplexe $\{[Fe_2(CO)_6](\mu_3-Y_3P)(CpCr(CO)_2)\}$ ($Y=S$ (**3**), Se (**4**)) gelang [Gl. (1)].



In den IR-Spektren der Produkte werden nur Banden terminal gebundener Carbonylgruppen beobachtet. Die ¹H-NMR-Spektren beider Verbindungen zeigen jeweils Signale für die Cp-Protonen, die infolge der Kopplung mit dem P-Atom in ein Dublett aufgespalten sind. Die ³¹P-NMR-Spektren weisen jeweils ein Singulett auf, welches für **4** aufgrund unterschiedlicher ³¹P/⁷⁷Se-Kopplungen zwei Satellitenpaare zeigt. In den Massenspektren beider Verbindungen sind die Molekülpeaks detektierbar sowie Fragmente, die auf die sukzessive Eliminierung von CO zurückzuführen sind.

Den Röntgenstrukturanalysen der beiden isostrukturellen Verbindungen **3** und **4** zufolge liegen jeweils zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle vor. In ihren strukturellen Parametern sind beide Moleküle ähnlich. In Abbildung 1 ist eine repräsentative Molekülstruktur dargestellt.^[4] Sie besteht aus einer schmetterlingsartigen $[Fe_2(CO)_6Y_2]$ -Einheit und einer $[CpCr(CO)_2Y]$ -Gruppe, die durch ein μ_4 -P-Brückenatom miteinander verknüpft sind. Die Struktur von **3** bzw. **4** kann als metallsubstituiertes Derivat eines Trithio- bzw. Triselenophosphonates aufgefasst werden, in dem das P-Atom an ein Cr-Atom gebunden ist und zwei unterschiedliche Verknüpfungen zu den Chalkogenen aufweist. In beiden Verbindungen ist jeweils eine der drei P-Y-Bindungen verkürzt (P-S: 1.9761(10) im Unterschied zu 2.1152(10) und 2.1202(10) Å; P-Se: 2.132(13) im Unterschied zu 2.286(16) und 2.282(16) Å) und damit ähnlich wie die P-Y-Doppelbindungslängen in P_4S_5 [1.949 Å (Mittelwert)]^[5] in $[Cp_4Fe_4(P_2S_2)_2]$ [1.949 Å (Mittelwert)]^[6] bzw. in P_4Se_5 [2.116 Å (Mittelwert)]^[7] und in $[Cp_4Fe_4(P_2Se_2)_2]$ [2.101 Å (Mittelwert)].^[6] Die anderen P-Se-Abstände in **4** sind mit den P-(μ_2 -Se)- und den P-(μ_3 -Se)-Bindungslängen in $[Fe_4Se_2$

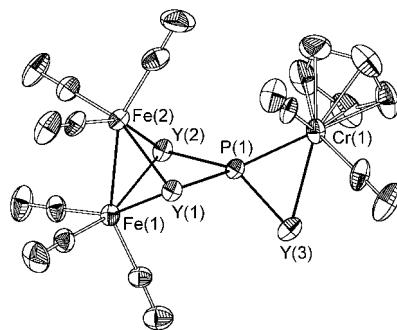


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** und **4** im Kristall (Molekül A, Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **3** ($Y=S$): Cr(1)-P(1) 2.2125(9), Cr(1)-S(3) 2.5514(12), P(1)-S(3) 1.9783(10), P(1)-S(1) 2.1188(10), P(1)-S(2) 2.1204(10), Fe(1)-S(1) 2.2706(9), Fe(1)-S(2) 2.4704(9), Fe(2)-S(1) 2.2801(9), Fe(2)-S(2) 2.2790(8); Cr(1)-P(1)-S(3) 74.77(4), P(1)-S(3)-Cr(1) 56.80(3), P(1)-Cr(1)-S(3) 48.43(3), S(1)-P(1)-S(2) 85.84(4), P(1)-S(1)-Fe(1) 89.86(4), P(1)-S(1)-Fe(2) 86.66(4), P(1)-S(2)-Fe(1) 86.66(4), P(1)-S(2)-Fe(2) 86.65(4). **4** ($Y=Se$): Cr(1)-P(1) 2.2128(2), Cr(1)-Se(3) 2.6859(18), P(1)-Se(3) 2.132(2), P(1)-Se(1) 2.2815(19), P(1)-Se(2) 2.2861(18), Fe(1)-Se(1) 2.3887(12), Fe(1)-Se(2) 2.3915(13), Fe(2)-Se(1) 2.3936(12), Fe(2)-Se(2) 2.4024(11); Cr(1)-P(1)-Se(3) 76.22(7), P(1)-Se(3)-Cr(1) 53.33(6), P(1)-Cr(1)-Se(3) 50.44(6), Se(1)-P(1)-Se(2) 85.31(7), P(1)-Se(1)-Fe(1) 89.97(5), P(1)-Se(1)-Fe(2) 86.43(6), P(1)-Se(2)-Fe(1) 89.79(6), P(1)-Se(2)-Fe(2) 86.12(5).

$(\mu\text{-Se}_2PCtBu)(CO)_{11}$] vergleichbar.^[8] Die Cr-P-Y-Dreiringeinheit in **3** und **4**, die aus der Side-on-Koordination des Trithio- bzw. Triselenophosphonat-Liganden resultiert, wird ebenfalls in den Verbindungen $[Cp_4Cr_4(CO)_9(P_4Y_3)]$ beobachtet, die sich bei der Thermolyse von $[Cp_2Cr_2(CO)_6]$ mit P_4Y_3 ($Y=S$,^[9] Se^[10]) bilden. In den Verbindungen $[Cp_4Cr_4(CO)_9(P_4Y_3)]$ wird ebenfalls ein mit einer P=Y-Untereinheit ($Y=S$, Se) verknüpftes $[CpCr(CO)_2]$ -Fragment beobachtet, das ähnliche P-Y-Bindungslängen wie **3** und **4** aufweist, bei allerdings längeren Cr-P-Bindungen (2.282 Å (Mittelwert) in $[Cp_4Cr_4(CO)_9(P_4S_3)]$; 2.29 Å (Mittelwert) in $[Cp_4Cr_4(CO)_9(P_4Se_3)]$) als in **3** (2.2148(9) Å) und **4** (2.218(8) Å). Unter der Annahme, dass der PY₃-Ligand drei Elektronen dem Cr-Atom und sechs Elektronen der Fe₂-Einheit zur Verfügung stellt, ist die 18-Elektronenregel für alle drei Metallzentren in **3** und **4** erfüllt.

Die Bildung der neuen Cluster beinhaltet formal die Umwandlung von $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-Y)_2]$ in eine offene $[Fe_2(CO)_6(\mu_2-Y)_2]$ -Schmetterlingseinheit und die Abspaltung einer P₂-Einheit aus $[CpCr(CO)_2P_3]$ unter Bildung eines $[CpCr(CO)_2P]$ -Fragmentes, welches ein Y-Atom von $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-Y)_2]$ abstrahiert, sodass ein Intermediat der Form $[CpCr(CO)_2PY]$ resultiert. Die neuen Bindungsknüpfungen der beiden Y-Atome in $[Fe_2(CO)_6(\mu_2-Y)_2]$ mit dem P-Atom in $[CpCr(CO)_2PY]$ führen zur Bildung von **3** bzw. **4**.

Die Ergebnisse verdeutlichen das hohe Synthesepotential der neu entwickelten Methode zur Herstellung von Komplexen mit gemischten Elementliganden der 15. und 16. Gruppe. Durch die Reaktion von Komplexen mit Elementen der 15. Gruppe mit Komplexen, die Elemente der 16. Gruppe aufweisen, werden neue Komplexe zugänglich, die Liganden bisher unbekannter Koordinationstypen enthalten. Wir untersuchen gegenwärtig die Anwendung dieses Konzeptes zur Synthese weiterer gemischter 15/16-Ligandkomplexe sowie

die Nutzung anderer Methoden zur Aktivierung von potentiellen Ausgangsstoffen, z.B. durch Photolyse oder Ultraschall.

Experimentelles

3 und 4: In einer typischen Reaktion wird zu einer Lösung von $[\text{CpCr}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]^{[11]}$ (0.052 g, 0.2 mmol) und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S}_2)]^{[11]}$ (0.290 g, 0.6 mmol) oder $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se}_2)]^{[12]}$ (0.34 g, 0.6 mmol) in Acetonitril (50 mL) unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung aus Trimethylaminoxid (44 mg, 0.6 mmol) in Acetonitril (5 mL) getropft. Es wird weitere 30 min gerührt, wobei die Vollständigkeit der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst. Zum Abtrennen unlöslicher Bestandteile wird die Lösung über Kieselgur filtriert und anschließend dünnschichtchromatographisch an mit Kieselgel beschichteten Platten getrennt. Eluiert mit *n*-Hexan liefert eine einzelne braune Bande bestehend aus **3** (30 mg, 25 %) bzw. **4** (46 mg, 32 %).

3: IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2083(\text{s}), 2050(\text{vs}), 2014(\text{vs}), 1999(\text{m}), 1919(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$; EI-MS (70 eV, 180°C): m/z (%) 579.7 (6) [M^+], 523.7 (24) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 439.9 (26) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 411.6 (9) [$\text{M}^+ - 6\text{CO}$], 383.7 (22) [$\text{M}^+ - 7\text{CO}$], 355.7 (100) [$\text{M}^+ - 8\text{CO}$], 292.7 (52) [$\text{M}^+ - 8\text{CO} - \text{PS}$], 227.7 (25) [$\text{M}^+ - 8\text{CO} - \text{PS} - \text{Cp}$]. $^1\text{H-NMR}$ (250.113 MHz, 298 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.90$ (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 1.8$ Hz, 5 H). $^{31}\text{P-NMR}$ (101.256 MHz, 298 K, CDCl_3 , 85-proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 260.7$. Schmp. = 136–137°C. Elementaranalyse (%) von $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{CrFe}_2\text{O}_8\text{PS}_3$: ber.: C 26.9, H 0.86; gef.: C 26.2, H 1.3.

4: IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2075(\text{s}), 2042(\text{vs}), 2006(\text{vs}), 1991(\text{m}), 1985(\text{s}), 1920(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$; EI-MS (70 eV, 180°C): m/z (%) 721.8 (7) [M^+], 665.8 (20) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 581.7 (21) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 497.8 (100) [$\text{M}^+ - 8\text{CO}$], 432.7 (12) [$\text{M}^+ - 8\text{CO} - \text{Cp}$], 321.8 (34) [$\text{M}^+ - 2\text{Fe} - 8\text{CO} - \text{Cp}$]. $^1\text{H-NMR}$ (250.113 MHz, 298 K, CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.88$ (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 2.01$ Hz, 5 H). $^{31}\text{P-NMR}$ (101.256 MHz, 298 K, CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): $\delta = 235.1$ (s, $J(\text{P},\text{Se}) = 95.9$, und 269 Hz); Schmp. = 142–143°C. Elementaranalyse (%) von $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{CrFe}_2\text{O}_8\text{PS}_3$: ber.: C 21.6, H 0.69; gef.: C 21.5, H 1.15.

Eingegangen am 10. August 2000 [Z15615]

- [1] Übersichten: a) J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782–800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 750–768; b) G. W. Drake, J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 131–178; c) A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 169–190; d) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 259–279.
- [2] a) F. Weigend, S. Wirth, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 545–551; b) S. Wirth, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2064–2070.
- [3] G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7621–7623. In einigen polymeren Festkörperphasen wurde die $(\text{EY}_3)^{3-}$ Einheit beobachtet (vgl. Lit. [1b] und zit. Lit.).
- [4] Röntgenstrukturanalyse von **3** und **4**: STOE-IPDS-Flächendetektor-Diffraktometer, $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.56087$ Å) für **3** und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) für **4**. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit den Programmen SHELXS-86^[13a] und SHELXL-97.^[13b] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. – **3:** $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{Fe}_4\text{O}_{16}\text{P}_2\text{S}_6$, $M_r = 1160.04$, Kristallgröße $0.40 \times 0.20 \times 0.03$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.5570(15)$, $b = 21.477(4)$, $c = 24.213(5)$ Å, $\beta = 96.11(3)$ °, $T = 213(2)$ K, $Z = 4$, $V = 3907.5(13)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.972 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{AgK}\alpha) = 12.66 \text{ cm}^{-1}$, 14 890 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0669$), 505 Parameter, $wR_2 = 0.1400$; R_1 (10513 mit $F_o = 4\sigma(F_o)$) = 0.0483. **4:** $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{Fe}_4\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Se}_6$, $M_r = 1441.44$, Kristallgröße $0.30 \times 0.15 \times 0.01$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.5355(2)$, $b = 21.868(2)$, $c = 24.809(3)$ Å, $\beta = 96.16(3)$ °, $T = 293(2)$ K, $Z = 4$, $V = 4172.4(10)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.295 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 72.31 \text{ cm}^{-1}$, 8095 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.0816$), 505 Parameter, $wR_2 = 0.1164$; R_1 (5107 mit $F_o = 4\sigma(F_o)$) = 0.0480. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen

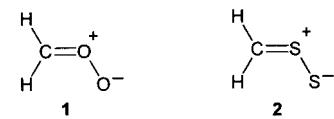
Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-148123 und -148124 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [5] S. van Houten, E. H. Wiebenga, *Acta. Crystallogr.* **1957**, *10*, 156–160.
- [6] O. J. Scherer, G. Kemeny, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1145–1148.
- [7] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 245–248.
- [8] P. Mathur, S. Ghose, M. M. Hossain, C. V. V. Satyanarayana, S. Banerjee, G. R. Kumar, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Organometallics* **1997**, *16*, 3815–3818.
- [9] L. Y. Goh, W. Chen, R. C. S. Wong, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **1995**, *14*, 3886–3896.
- [10] L. Y. Goh, W. Chen, R. C. S. Wong, *Organometallics* **1999**, *18*, 306–314.
- [11] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *296*, 91–103.
- [12] L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951–1956.
- [13] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

Thioformaldehyd-S-sulfid (Thiosulfin)**

Grzegorz Młostoni, Jarosław Romański,
Hans Peter Reisenauer und Günther Maier*

Die Aufklärung des Ablaufs der Ozonolyse von Olefinen durch Criegee^[1] war ein Meilenstein in dem Bemühen, Mechanismen organischer Reaktionen zu verstehen. Schon 1949 wurde erkannt,^[2] daß dabei Carbonyloxide die entscheidenden Zwischenstufen sind. Es gelang aber bis heute nicht, diese Spezies bei der Umwandlung der Primärozonide in die Ozonide direkt spektroskopisch nachzuweisen. Ein Zugang zu Carbonyloxiden besteht hingegen in der Abfangreaktion von Carbenen mit Sauerstoff unter Matrixbedingungen.^[3] Das unsubstituierte Formaldehyd-O-oxid **1** läßt sich jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht isolieren. Bei der Reaktion von Methylen mit Sauerstoff in einer Argonmatrix wurde nur Ameisensäure erhalten.^[4]



[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-99-34309
E-mail: guenther.maier@org.chemie.uni-giessen.de
Prof. Dr. G. Młostoni, Dr. J. Romański
Institute of Organic and Applied Chemistry
University of Łódź
Narutowicza 68, 90136 Łódź (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Polnischen Komitee für Wissenschaftliche Forschung (KBN-Grant 3T09A00716) gefördert.