

Die SN-Abstände (und Winkel) in den beiden Molekülhälften von (3) differieren deutlich; der mittlere SN-Abstand 1.602 Å kommt aber dem Vergleichswert 1.611 von

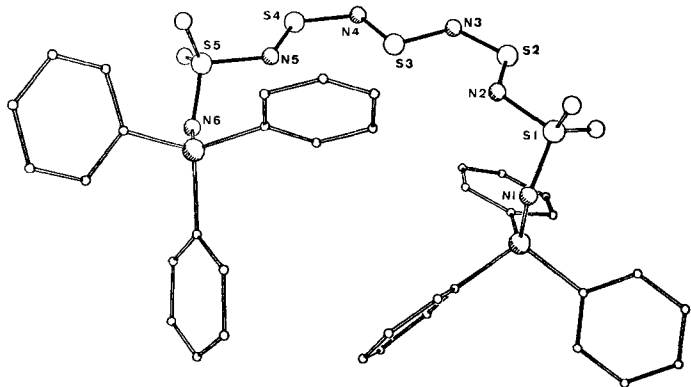


Abb. 1. Struktur des Moleküls (3) im Kristall.

Bindungslängen [Å]: N1—S1 1.576(10), S1—N2 1.684(10), N2—S2 1.544(10), S2—N3 1.574(11), N3—S3 1.632(11), S3—N4 1.645(13), N4—S4 1.602(11), S4—N5 1.629(12), N5—S5 1.655(11), S5—N6 1.559(11); N1—As1 1.756(12), N6—As2 1.779(13), S—O (Mittelwert) 1.438(12), As—C (Mittelwert) 1.892, C—C (Mittelwert) 1.376
 Bindungswinkel [°]: As1—N1—S1 120.8(7), N1—S1—N2 105.1(6), S1—N2—S2 116.1(5), N2—S2—N3 110.4(6), S2—N3—S3 119.5(7), N3—S3—N4 96.3(6), S3—N4—S4 117.0(8), N4—S4—N5 113.7(7), S4—N5—S5 115.3(8), N5—S5—N6 104.3(6), S5—N6—As2 118.9(9)

(SN)_x^[3] nahe. In (3) treten jedoch kürzere und längere SN-Bindungen auf als in (SN)_x (1.593 und 1.628 Å). Die größere Variation der Bindungslängen in (3) scheint eine Folge der willkürlichen Faltung des Moleküls im festen Zustand zu sein.

Arbeitsvorschrift

Zu 5.4 g (25 mmol) (1) in 100 mL Benzol werden 7.6 g (25 mmol) AsPh₃, gelöst in 50 mL Benzol, getropft. Das Reaktionsgemisch wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der intensiv gelbe Niederschlag abfiltriert, getrocknet und mit Acetonitril extrahiert. Aus dem Extrakt fallen bei Raumtemperatur blutrote Kristalle von (2) aus. Nach Filtration wird die Mutterlauge einige Tage im Kühlschrank aufbewahrt. An der Kolbenwand scheidet sich ein Gemisch von Schwefel, S₄N₄ und (3) ab, dessen Kristalle nach Abdekantieren des Lösungsmittels manuell separiert werden. (3) kann aus CH₃CN oder Benzol umkristallisiert werden. Aus Benzol kristallisiert (3) mit Solvens (1/3, Fp = 87 °C, Zers.), aus CH₃CN ohne Solvens (Fp = 146 °C, Zers.) in durchscheinenden orangen Nadeln.

Eingegangen am 14. Mai 1981 [Z 909b]

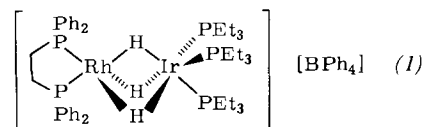
- [1] H. W. Roesky, M. Witt, W. Clegg, W. Isenberg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92, 959 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 943 (1980).
- [2] Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 10.987(4)$, $b = 12.521(6)$, $c = 15.976(13)$ Å, $\alpha = 69.15(5)$, $\beta = 80.66(5)$, $\gamma = 73.69(4)^\circ$, $Z = 2$; Vierkreisdiffraktometerdaten, $R = 6.2\%$.
- [3] C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6358 (1975); C. M. Mikulski, M. S. Saran, *J. Kleppinger*, *ibid.* 98, 3844 (1976).

Neuer kationischer Trishydrido-überbrückter Rhodium(I)-Iridium(III)-Komplex^[**]

Von Alberto Albinati, Alfredo Musco, Ralph Naegeli und Luigi M. Venanzi^[*]

Die Bildung Hydrido-überbrückter Zweikernkomplexe mit zwei gleichen Metallatomen ist häufig bei katalytischen Hydrogenierungen beobachtet worden^[1,2]; Komplexe mit einem pentakoordinierten Rhodium(I)- und einem hexakoordinierten Rhodium(III)-Atom vom Typ [L₂Rh(μ₂-H)₃RhHL₂], L = P(OR)₃, wurden als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrogenierung postuliert^[2].

Bei Untersuchungen Hydrido-überbrückter Zweikernkomplexe^[3] haben wir nun den Komplex (1) isoliert, der



mit dem obengenannten Typ verwandt ist und pentakoordiniertes Rhodium(I) sowie hexakoordiniertes Iridium(III) enthält. (1) wurde durch Umsetzung von [Rh(diphos)(MeOH)₂][BF₄] mit *mer*-[IrH₃(PEt₃)₃] und anschließende Ausfällung des Zweikernkations mit Na[BPh₄] hergestellt. Die dunkelgrünen Kristalle sind an der Luft beständig, die Lösung zersetzt sich.

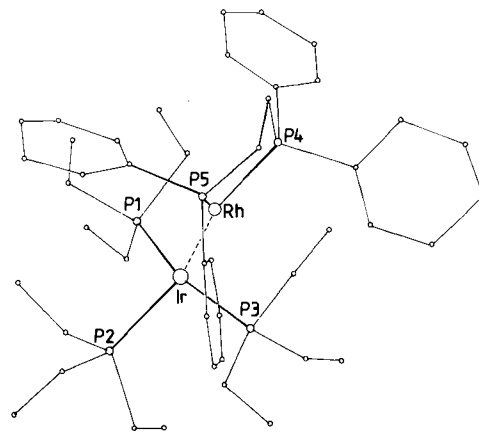


Abb. 1. Molekülgeometrie des Kations von (1) im Kristall. Bindungslängen [Å]: Ir...Rh 2.636(2), Ir—P1 2.352(4), Ir—P2 2.299(6), Ir—P3 2.334(4), Rh—P4 2.151(6), Rh—P5 2.194(6); Bindungswinkel [°]: P1—Ir—P2 101.4(2), P2—Ir—P3 100.5(2), P1—Ir—P3 98.6(1), Rh—Ir—P1 111.6(1), Rh—Ir—P2 122.0, Rh—Ir—P3 118.9(1), P4—Rh—P5 83.2(2); Diederwinkel [°] (mittlerer Fehler ca. 0.6°): P2—Ir—Rh—P4 -178.8, P2—Ir—Rh—P5 1.6, P1—Ir—Rh—P4 61.2, P3—Ir—Rh—P5 127.9.

Abbildung 1 zeigt die Molekülgeometrie des Kations von (1)^[4]. Die Hydrido-Liganden konnten nicht lokalisiert werden. Aus den Lagen der schweren Atome kann man eine verzerrt oktaedrische Koordination um das Ir^{III}-Zentrum ableiten, bei der P1, P2 und P3 sowie die drei Hydrido-Liganden als Donoren fungieren.

[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dr. A. Musco, R. Naegeli
 Laboratorium für Anorganische Chemie
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz)
 Prof. Dr. A. Albinati (vom C.N.R. (Roma) beurlaubt)
 Istituto di Chimica, Politecnico di Milano
 Piazza Leonardo da Vinci 32, I-20133 Milano (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

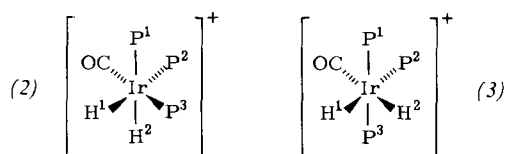
Die Lagen der schweren Atome sind mit der Anwesenheit von drei Hydridobrücken und somit auch mit penta-koordiniertem Rhodium(I) in Einklang. Wie die Unterschiede der Bindungswinkel P—Rh—Ir und Rh—Ir—P einerseits und der Bindungslängen Rh—P und Ir—P andererseits zeigen, ist die Rh(μ_2 -H)₃Ir-Einheit im Kristall nicht symmetrisch.

Die Anwesenheit von Hydrido-Liganden geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum von (1) hervor, das ein komplexes Multiplett mit Zentrum bei $\delta = -12$ zeigt (Tabelle 1). Bei selektiver Entkopplung von P1, P2 und P3 vereinfacht sich das Multiplett zu einem Dublett von Triplets. Die Anzahl der Hydrido-Liganden wurde durch Integration der Hydridregion im ¹H-NMR-Spektrum von (1) relativ zu derjenigen einer bekannten Menge *trans*-[PtHCl(PEt₃)₂] bestimmt, die der Lösung zugesetzt worden war. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum änderten sich durch diesen Zusatz nicht. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von (1) ist ebenfalls in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur (Tabelle 1). Beide Spektren sind zwischen 200 und 330 K temperaturunabhängig.

Tabelle 1. Einige NMR-Daten für (1)–(3). 90 MHz-¹H-NMR und 36.43 MHz-³¹P-NMR in [D₆]Aceton.

| |
|---|
| (1), ¹ H-NMR: $\delta = -12.0$ (m, H _{1,2,3} , ¹ J(Rh,H _{1,2,3}) = 22 Hz, ² J(P _{4,5} ,H _{1,2,3}) = 10 Hz); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: $\delta = 80.0$ (dq, P _{4,5} , ¹ J(Rh,P _{4,5}) = 178 Hz, ⁴ J(P _{4,5} ,P _{1,2,3}) = 8.3 Hz), -8.5 (dt, P _{1,2,3} , ³ J(Rh,P _{1,2,3}) = 6.8 Hz) |
| (2), ³¹ P-NMR: $\delta = -16.7$ (P ₃ , ² J(P ₁ ,P ₃) = 22.3 Hz), -27.8 (P _{1,2}); ¹ H-NMR: $\delta = -12.4$ (H _{1,2} , ² J(P ₃ ,H _{1,2}) = 7.5 Hz) |
| (3), ³¹ P-NMR: $\delta = -9.6$ (P _{1,3} , ² J(P ₁ ,P ₃) = 15.4 Hz), -21.7 (P ₂); ¹ H-NMR: $\delta = -11.3$ (H ₂ , ² J(P _{1,3} ,H ₂) = 17.0 Hz, ² J(P ₂ ,H ₂) = 17.0 Hz, ² J(H ₁ ,H ₂) = 4.5 Hz), -12.7 (H ₁ , ² J(P _{1,3} ,H ₁) = 19.3 Hz, ² J(P ₂ ,H ₁) = 109 Hz) |

In den IR-Spektren (Nujol) von (1) und [(diphos)Rh(μ_2 -D)₃Ir(PEt₃)₂][BPh₄] treten die H-M- bzw. D-M-Streck-schwingungen als recht scharfe, intensive Bande bei 1686 (bzw. 1200) cm⁻¹ und als breite, bei ca. 1800 (bzw. ca. 1300) cm⁻¹ zentrierte Bande in Erscheinung.



Das Kation von (1) reagiert mit CO irreversibel zu *fac*-[IrH₂(CO)(PEt₃)₃]⁺ (2), das sich langsam in das *mer*-Isomer (3) umlagert, und einem nicht identifizierten Rhodiumkomplex. Die Strukturen (2) und (3) wurden ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch zugeordnet (Tabelle 1). Kationen vom Typ (3) sind bekannt^[5]. Das Isomer mit *trans*-angeordneten Hydrido-Liganden ist durch Reaktion von [(PEt₃)PhPt(μ_2 -H)₂IrH(PEt₃)₃]⁺ mit CO erhalten worden^[6].

Die Isolierung einer mit Komplexen vom Typ [L₂Rh(μ_2 -H)₃RhHL₂] verwandten Spezies ist vermutlich dadurch möglich, daß (1) aufgrund des hexakoordinierten Iridium(III)-Zentrums inert ist. Nach vorläufigen Untersuchungen wirkt (1) unter Standardbedingungen nicht als Hydrogenierungskatalysator.

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 623 mg (1 mmol) [Rh(nbd)(diphos)][BF₄] (nbd = Norbornadien) in 40 mL Methanol wird 2 h bei Normaldruck H₂ eingeleitet. Nach Zugabe einer Lösung von 549 mg (1 mmol) *mer*-[IrH₃(PEt₃)₃] in 5 mL

Methanol färbt sich die Lösung grün. (1) wird mit Na[BPh₄] gefällt (Ausbeute 342 mg, 1 mmol) und aus Aceton/Methanol umkristallisiert; Ausbeute 1.1 g (88%).

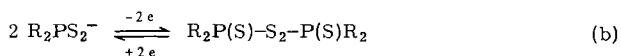
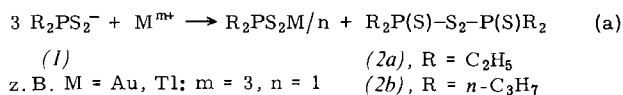
Eingegangen am 27. März 1981 [Z 890]

- [1] P. M. Mailis, *Acc. Chem. Res.* 11, 301 (1978), zit. Lit.; R. Crabtree, *ibid.* 12, 331 (1979), zit. Lit.; H. H. Wang, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 19, 1470 (1980).
- [2] E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.* 200, 177 (1980), zit. Lit.
- [3] A. Immirzi, A. Musco, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 92, 744 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 721 (1980).
- [4] (1) ist monoklin; Raumgruppe P2₁/c; $a = 12.728(5)$, $b = 17.340(5)$, $c = 31.352(6)$ Å; $\beta = 109.3(3)^\circ$; $Z = 4$. 6120 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 42^\circ$) wurden mit einem automatischen Diffraktometer mit MoK α -Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessen, 4188 davon ($I_{\text{net}} > 3\sigma(I)$) wurden zur Strukturbestimmung benutzt. Die Atomlagen wurden nach der Patterson-Fourier-Methode erhalten und mit anisotropen Temperaturfaktoren für Rh, Ir und P und isotropen für C und H bis $R = 5.3\%$ verfeinert.
- [5] A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* 1970, 3356.
- [6] P. Boron, A. Musco, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.*, im Druck.

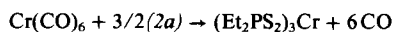
Synthese von Dithiophosphinatokomplexen mit Bis(diorganothiophosphoryl)disulfanen: Mo₃S₇-Cluster-dithiophosphinate

Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen, Jürgen Mathow, Beate Meyer, Dietrich Mootz und Hartmut Wunderlich^[*]

Dithiophosphinat-Ionen (1) reduzieren in einigen Fällen Metalle gemäß Gl. (a); sie werden dabei selbst nach Gl. (b) zu Bis(diorganothiophosphoryl)disulfanen (2) oxidiert. Analog reagiert Cu²⁺ zu R₂PS₂Cu. Intermediär bilden sich hierbei vermutlich Dithiophosphinato-Chelate des höherwertigen Metalls R₂PS₂M/m^[1].



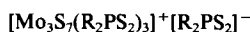
In Umkehrung von Gl. (b) können die Disulfane (2a) und (2b) Metalle auch oxidieren und dabei zu Chelatliganden (1) reduziert werden. So entsteht z. B. beim Erwärmen von (2a) mit Cr(CO)₆ nach



Tris(diethyldithiophosphinato)chrom(III)^[2a]. Analog reagieren Ni(CO)₄ und Fe(CO)₅ zu (Et₂PS₂)₂Ni^[2b] bzw. (Et₂PS₂)₂Fe^[2b], SnCl₂ wird zu (Et₂PS₂)₂SnCl₂^[2c] oxidiert.

Wir fanden nun, daß sich diese Reaktion der Disulfane (2) zur Synthese von Mo₃S₇-Clusterchelaten vom Typ (3) und von zweikernigen Wolfram(V)-Komplexen (4) verwenden läßt. Bei der Umsetzung mit den Carbonylkomplexen M(CO)₆ dieser Metalle wirken sie zusätzlich als Schwefelüberträger unter Umwandlung in Monosulfane R₂P(S)—S—P(S)R₂.

So entstehen aus Mo(CO)₆ und (2a) oder (2b) die Mo^{IV}-Verbindungen (3a) bzw. (3b):



(3a), R = Et, orange-rot, Zers. oberhalb von 260 °C

(3b), R = nPr, kupferrote Nadeln, Zers. oberhalb von 200 °C

[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. H. Keck, Dipl.-Chem. J. Mathow, cand. rer. nat. B. Meyer, Prof. Dr. D. Mootz, Dr. H. Wunderlich Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf