

Journal of Organometallic Chemistry, 366 (1989) 105–120
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09583

Bildung eines koordinations-stabilisierten $P^{III}N_3S_2$ -Sechsrings bei der Umsetzung von Pentacarbonylmetall-Komplexen der Organophosphorchloride $RPCl_2$ ($R = t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{Cl}$) mit Dikaliumschwefeldiimid, K_2SN_2 . Röntgenstrukturanalyse von $(CO)_5Cr[P(t\text{Bu})NSNSNH]$ *

Alfred Gieren *, Catalina Ruiz-Pérez, Thomas Hübner,

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

Max Herberhold *, Klaus Schamel und Karlheinz Guldner

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 14. Oktober 1988)

Abstract

The reaction of the chlorophosphane complexes $(CO)_5Cr[RPCl_2]$ ($R = t\text{Bu}, \text{Ph}$) and $(CO)_5M[PCl_3]$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) with the salt K_2SN_2 (1/1) in acetonitrile leads to the formation of six-membered $P^{III}N_3S_2$ rings which are stabilized by coordination to the pentacarbonylmetal fragment. The products $(CO)_5Cr[P(R)NSNSNH]$ ($R = t\text{Bu}$ (**1a**), Ph (**1b**)) and $(CO)_5M[P(NH_2)NSNSNH]$ ($M = \text{Cr}$ (**4**), W (**5**)) were identified from their mass and IR as well as their 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra. In the case of the reaction of $(CO)_5Cr[t\text{Bu}PCl_2]$, two products of hydrolysis, $(CO)_5Cr[t\text{Bu}P(NH_2)_2]$ (**2**) and $S\{NP(t\text{Bu})(NH_2)[Cr(CO)_5]\}_2$ (**3**) which are formed during chromatographic work-up on silica, were isolated in addition to $(CO)_5Cr[P(t\text{Bu})NSNSNH]$ (**1a**). The X-ray diffraction study of **1a** revealed an octahedral chromium complex in which the $[Cr(CO)_5]$ fragment occupies the axial position at the phosphorus of the six-membered ring ligand. The ring adopts a half-boat conformation, with the N(H) nitrogen out of the plane of the five other ring atoms; it contains a localized sulfur diimide ($S=N$ 1.523(5) and 1.550(7) Å, angle NSN 120.1(4)°) and a diaminosulfane ($S-N$ 1.690(8) and 1.684(6) Å, angle NSN 108.1(4)°) sub-unit. The geometries of the related dithiatriazene six-membered rings are compared with that of **1a**.

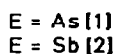
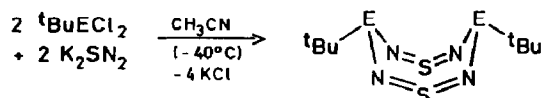
* [5-*t*-Butyl-4,5-dihydro-1λ⁴,3-dithia-2,4,6-triaza-5-phosphorin]pentacarbonylchrom.

Zusammenfassung

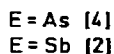
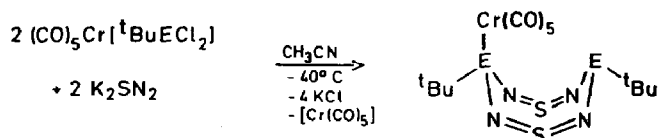
Die Umsetzung der Chlorophosphan-Komplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{R}\text{P}\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{Ph}$) und $(\text{CO})_5\text{M}[\text{P}\text{Cl}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit dem Salz K_2SN_2 (1/1) in Acetonitril führt zur Bildung von $\text{P}^{\text{III}}\text{N}_3\text{S}_2$ -Sechsringen, die durch Koordination an das Pentacarbonylmetall-Fragment stabilisiert werden. Die Produkte $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{R})\text{NSNSNH}]$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ (**1a**), Ph (**1b**)) und $(\text{CO})_5\text{M}[\text{P}(\text{NH}_2)\text{NSNSNH}]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**4**), W (**5**)) wurden mit Hilfe ihrer Massen- und IR- sowie ihrer ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert. Im Fall der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{Bu}\text{P}\text{Cl}_2]$ wurden neben $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{}^t\text{Bu})\text{NSNSNH}]$ (**1a**) auch zwei Hydrolyseprodukte, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{Bu}\text{P}(\text{NH}_2)_2]$ (**2**) und $\text{S}\{\text{NP}(\text{}^t\text{Bu})(\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{CO})_5]\}_2$ (**3**) isoliert, die bei der chromatographischen Aufarbeitung über Silicagel gebildet werden. Nach der Röntgenstrukturanalyse ist **1a** ein oktaedrischer Chromkomplex, in dem das $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragment die axiale Position am Phosphoratom des sechsgliedrigen Ringliganden besetzt. Der Ring liegt in der Halbwannen-Konformation vor, mit dem $\text{N}(\text{H})$ -Stickstoff außerhalb der Ebene der fünf anderen Ringatome. Er enthält eine lokalisierte Schwefeldiimid- ($\text{S}=\text{N}$ 1.523(5) und 1.550(7) Å, Winkel NSN 120.1(4)°) und eine Diaminosulfan-Untereinheit ($\text{S}-\text{N}$ 1.690(8) und 1.684(6) Å, Winkel NSN 108.1(4)°). Die Geometrie verwandter Dithiatriazen-Sechsringe wird mit der von **1a** verglichen.

Einführung

Durch Umsetzung der *t*-Butylelementdichloride des Arsens und Antimons, $\text{}^t\text{BuAsCl}_2$ und $\text{}^t\text{BuSbCl}_2$, mit dem Salz Dikaliumschwefeldiimid, K_2SN_2 , lassen sich achtgliedrige Heterocyclen des Typs $\text{}^t\text{BuE}(\text{NSN})_2\text{E}^t\text{Bu}$ darstellen:



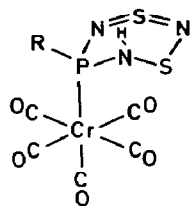
Die entsprechende Reaktion von $\text{}^t\text{Bu}\text{P}\text{Cl}_2$ mit K_2SN_2 führte jedoch nicht zum analogen Phosphinoschwefeldiimid-Achtring (vgl. [3]). Es sollte daher versucht werden, den unbekannt Ring $[\text{}^t\text{Bu}\text{P}(\text{NSN})_2\text{P}^t\text{Bu}]$ in der Koordinationssphäre des Pentacarbonylchrom-Komplexes $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{Bu}\text{P}\text{Cl}_2]$ aufzubauen, in dem das freie Elektronenpaar am Phosphoratom von $\text{}^t\text{Bu}\text{P}\text{Cl}_2$ durch Komplexbildung blockiert ist. Die entsprechenden Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{Bu}\text{ECl}_2]$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) mit K_2SN_2 ergeben unter Verlust eines $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragments einkernige Komplexe des Achtringliganden:



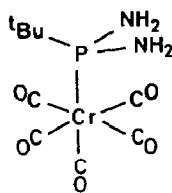
Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Charakterisierung der Komplexe

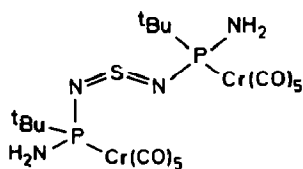
Bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{BuP}(\text{NSN})_2]$ mit K_2SN_2 (1/1) in Acetonitril ließen sich aus dem Rohprodukt durch präparative Dünnschichtchromatographie die 3 Pentacarbonylchrom-Komplexe **1a**, **2** und **3** erhalten:



1a: R = ${}^t\text{Bu}$
1b: R = Ph



$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{BuP}(\text{NH}_2)_2]$
(2)



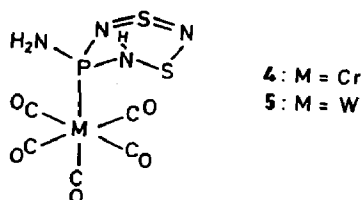
$\text{S}(\text{N}-\text{P}(\text{}^t\text{Bu})(\text{NH}_2))[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
3

Obwohl sich ein Komplex des gesuchten Achtrings " $\text{}^t\text{BuP}(\text{NSN})_2\text{P}^t\text{Bu}$ " nicht isolieren ließ, gibt es Hinweise, daß ein solcher Ring gebildet werden kann. So enthält das ${}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Acetonitril-Reaktionslösung neben einem einzigen scharfen Signal hoher Intensität bei δ 120.95 eine Gruppe von etwas breiteren Signalen bei 70 ppm. Ein Vergleich von ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren verschiedener Aminophosphate [5] zeigt, daß das Signal eines Aminophosphats, wenn das Phosphoratom an ein $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragment koordiniert wird, um 50–60 ppm zu niedrigerem Feld verschoben wird (z. B. ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NH}_2)$ ($\delta({}^{31}\text{P})$ 61.0) und $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NH}_2)]$ (121.2); ${}^t\text{BuP}(\text{NH}_2)_2$ (62.6) und $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{BuP}(\text{NH}_2)_2]$ (**2**) (119.5)). In Analogie zu den entsprechenden Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{BuECl}_2]$ (E = As, Sb) mit K_2SN_2 (1/1) kann daher auch für den Fall E = P die primäre Bildung eines einkernigen Achtring-Komplexes " $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{BuP}(\text{NSN})_2\text{P}^t\text{Bu}]$ " mit einem koordinierten (δ 120.95 ppm) und einem freien (δ 70 ppm) Phosphor(III)-Zentrum (vgl. [6]) angenommen werden.

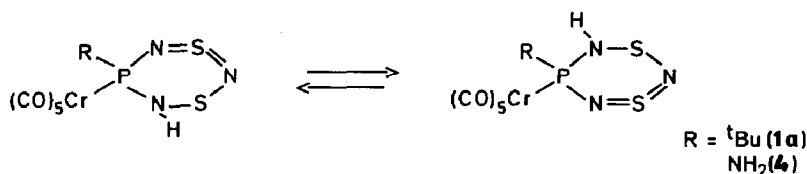
Es ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung, daß Chivers und Mitarbeiter [7,8] vor kurzem zweikernige Phosphinoschwefeldiimid-Achtringe darstellen und röntgenographisch charakterisieren konnten. Der aus $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{N})\text{PCl}_2$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{NSO}^-$ zugängliche Komplex *trans*- $(\text{CO})_5\text{Cr}[(\text{}^i\text{Pr}_2\text{N})\text{P}(\text{NSN})_2\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)]$ $\text{Cr}(\text{CO})_5$ besitzt einen nahezu planaren $\text{P}_2\text{N}_4\text{S}_2$ -Achtring mit leicht angedeuteter Verzerrung in Richtung einer Sessel-Konformation [7], während das aus $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{BuP}(\text{NSN})_2\text{P}^t\text{Bu}]$ mit Thionylimid-Salzen entstehende Produkt $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{}^t\text{BuP}(\text{NSN})_2\text{P}^t\text{Bu}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ in der (röntgenographisch untersuchten) *cis*-Form eine leichte Verzerrung in Richtung einer Boot-Konformation aufweist [8].

Der zweikernige Schwefeldiimid-Komplex **3** besitzt zwei chirale Zentren an den beiden Phosphoratomen. Nach den ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren liegen 2 Formen im Verhältnis 5.5/1 vor, die – unter Annahme rascher $Z/E \rightleftharpoons E/Z$ -Konfigurationsumwandlung bei Raumtemperatur [9–11] – als Enantiomerenpaare (RS/SR und RR/SS) anzusehen sind. Die starke Bevorzugung einer der beiden Spezies kann möglicherweise als Hinweis auf die stereospezifische Spaltung eines intermediär gebildeten Achtrings gewertet werden. Es wurde keine Aufspaltung oder Verbreiterung der beiden Singulett-Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** bis hinab zu -90°C beobachtet. (Das zum Vergleich aus $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{tBu}(\text{Ph})\text{PCl}]$ und K_2SN_2 (2/1) hergestellte Schwefeldiimid $\text{S}\{\text{NP}(\text{tBu})(\text{Ph})[\text{Cr}(\text{CO})_5]\}_2$ [12] zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei Singuletts im Intensitätsverhältnis 1/1, die bei -90°C – nach Einfrieren der $Z/E \rightleftharpoons E/Z$ Umwandlung – jeweils in ein Dublett aufspalten.)

Bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{PhPCl}_2]$ mit K_2SN_2 kann der zu **1a** analoge Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{Ph})\text{NSNSNH}]$ (**1b**) (nach chromatographischer Aufarbeitung) als Hauptprodukt isoliert werden. Durch Umsetzung von Phosphortrichlorid-Komplexen $(\text{CO})_5\text{M}[\text{PCl}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit K_2SN_2 lassen sich ebenfalls Sechsring-Heterocyklen erhalten; der Phosphor(III) trägt im Produkt **4** bzw. **5** einen Aminosubstituenten.



Die neuen $\text{P}^{\text{III}}\text{N}_3\text{S}_2$ -Sechsringe in den Komplexen **1a**, **1b**, **4** und **5** werden offenbar durch Koordination des Phosphors an das elektronenziehende $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragment stabilisiert. Die spektroskopischen Daten der Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Über die NMR-Daten von **1a** und **4** wurde bereits berichtet [13]; die Kopplungskonstante $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ (75.6 und 77.0 Hz für **1a** bzw. **4**) läßt auf eine starre Struktur schließen, obwohl die etwas verbreiterten ^1H -Resonanzen auf einen langsamen Austausch des NH-Protons im Sinne einer Razemisierung hinweisen [13].



Molekülstruktur von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{tBu})\text{NSNSNH}]$ (**1a**)

Die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **1a** ist in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Die Bindungslängen zwischen Nichtwasserstoffatomen sind in Fig. 1 angegeben, die Bindungswinkel sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Das Molekül besitzt am Phosphor ein Chiralitätszentrum. Da die Raumgruppe ($P2_1/n$) zentrosymmetrisch ist, muß der Kristall das Racemat enthalten.

Das Zentralatom Chrom ist oktaedrisch von 5 CO-Liganden und dem Phosphoratom des heterocyclischen Sechsrings umgeben. Durch die sterische Wechsel-

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Verbindungen 1a, 1b, 4 und 5

	(CO) ₅ Cr(^t Bu)NSNSNH (1a)	(CO) ₅ Cr(ⁿ Bu)NSNSNH (1b)	(CO) ₅ Cr(ⁿ Pr)NSNSNH (4)	(CO) ₅ W(ⁿ Pr)(NH ₂)NSNSNH (5)
IR: (cm ⁻¹)				
$\nu(\text{CO})^a$	2068m, 1956s, 1940vs	2071m, 1971s, 1955vs	2076m, 1952vs	2079m, 1954vs
$\nu(\text{NH}_2)^b$	—	—	3433m, 3315m	3465m, 3355m
$\nu(\text{NH})$	3247m	3323m	3227m	3303m
$\delta(\text{NH})$	1552m	1552m	1551m	1546m
$\nu_{\text{as}}(\text{NSN})$	1107s	1099s	1085s	1099m
¹ H-NMR ^c : (ppm [Hz])				
$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)^2\text{J}(\text{P},\text{H})$	1.25d [16.6]	—	—	—
$\delta(\text{NH}_2)^2\text{J}(\text{P},\text{H})$	—	—	3.50d [5.7]	3.50(br)
$\delta(\text{NH})^2\text{J}(\text{P},\text{H})$	4.26(br)	4.50d [8.2]	4.26d(br) [5.4]	4.18d [4.9]
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	—	7.46-7.70m	—	—
¹³ C-NMR ^d : (ppm [Hz])				
$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)^2\text{J}(\text{P},\text{C})$	23.5d [6.0]	—	—	—
$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)^1\text{J}(\text{P},\text{C})$	40.4d [19.6]	—	—	—
$\delta(\text{C}2,\text{C}6)^2\text{J}(\text{P},\text{C})$	—	128.7 [39.3]	—	—
$\delta(\text{C}3,\text{C}5)^2\text{J}(\text{P},\text{C})$	—	128.8 [17.1]	—	—
$\delta(\text{C}4)^4\text{J}(\text{P},\text{C})$	—	131.5 [1.7]	—	—
$\delta(\text{Cl})^1\text{J}(\text{P},\text{C})$	—	141.4 [49.6]	—	—
$\delta(\text{CO})_{\text{eq}}^2\text{J}(\text{P},\text{C})$	215.4d [14.5]	214.6 [16.2]	214.7d [17.1]	195.2d [8.6]
$\delta(\text{CO})_{\text{ax}}^2\text{J}(\text{P},\text{C})$	220.0d [3.4]	219.9 [5.5]	219.3d [5.1]	197.4d [20.5]
³¹ P-NMR ^e : (ppm [Hz])				
$\delta(\text{P})^1\text{J}(\text{W},\text{P})$	131.7	115.2	105	56.7 [346.7]
MS: m/e (M ⁺)	387	407	346	478 /

^a Pentanlösung. ^b KBr-Preßling. ^c CDCl₃, Raumtemperatur. ^d CDCl₃, 0 °C. ^e CDCl₃, -30 °C. / bez. auf 184W.

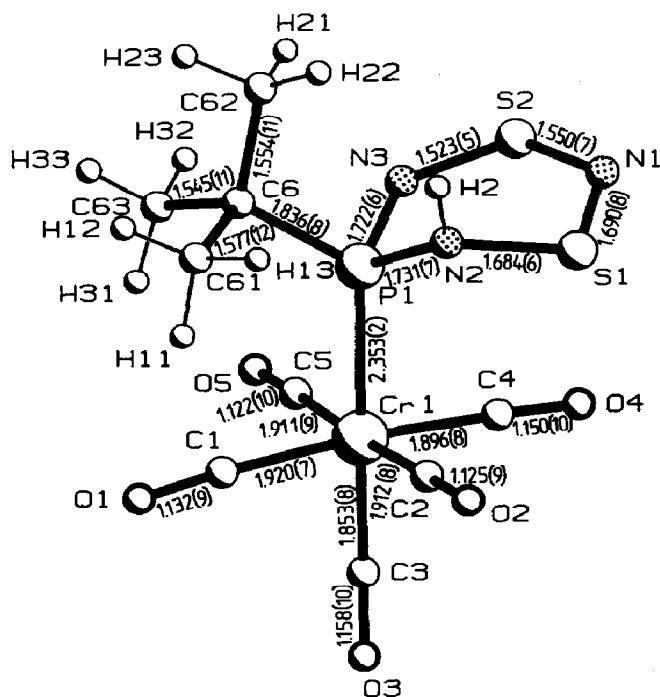


Fig. 1. Molekülstruktur von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{t-Bu})\text{NSNSNH}]$ (1a). Angegebene Bindungslängen in Å, in Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

wirkung der 4 equatorialen Carbonylgruppen mit dem Phosphinliganden ist das Oktaeder leicht deformiert, insbesondere aufgrund der Wechselwirkung des *t*-Butylsubstituenten mit der Carbonylgruppe C1–O1. So weichen die Winkel P1–Cr1–C1, C1–Cr1–C3 und C1–Cr1–C4 um 4.0 bis 5.1° von den Idealwerten 90° bzw. 180° ab, während die übrigen Winkel am Chrom nur eine maximale Abweichung von 2.6° aufweisen. Der Cr1–C1–O1 Winkel weicht um 6.4° von der Linearität ab, die übrigen Cr1–C–O Winkel aber nur um maximal 2.7°. Der Phosphinligand übt einen signifikanten *trans*-Effekt aus; die zum Phosphor *trans*-ständige Cr–C Bindung ist mit 1.853 Å deutlich kürzer als die Cr–C-Bindungen zu den *cis*-ständigen, equatorialen CO-Gruppen (1.896 bis 1.920 Å). Der Mittelwert der 4 equatorialen Cr–C-Bindungslängen (1.910 Å) ist praktisch identisch mit der

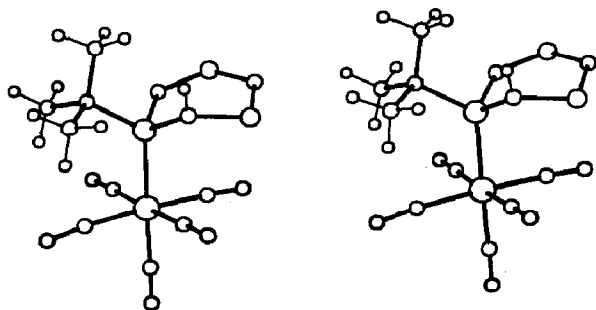


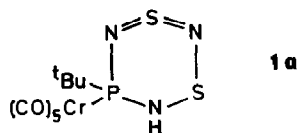
Fig. 2. Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{t-Bu})\text{NSNSNH}]$ (1a) in Form eines stereoskopischen Bildpaares.

Tabelle 2

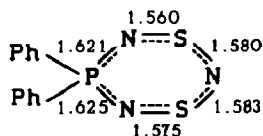
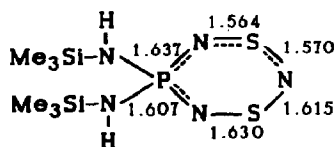
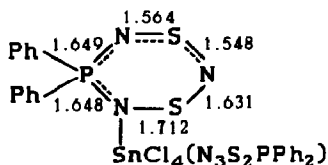
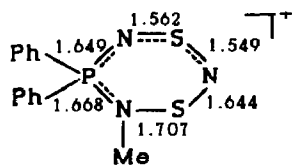
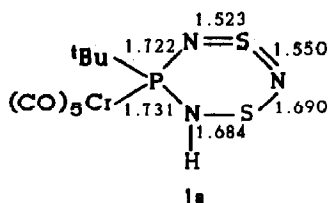
Durch Nichtwasserstoffatome definierte Bindungswinkel von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{tBu})\text{NSNSNH}]$ (**1a**)

P1–Cr1–C1	95.1(3)	Cr1–C1–O1	173.6(7)
P1–Cr1–C2	87.4(3)	Cr1–C2–O2	178.4(7)
P1–Cr1–C3	178.8(3)	Cr1–C3–O3	179.2(6)
P1–Cr1–C4	89.7(3)	Cr1–C4–O4	177.3(7)
P1–Cr1–C5	90.6(3)	Cr1–C5–O5	177.8(6)
C1–Cr1–C2	91.1(3)	P1–C6–C61	109.4(6)
C1–Cr1–C3	86.0(3)	P1–C6–C62	111.8(4)
C1–Cr1–C4	175.2(4)	P1–C6–C63	106.7(6)
C1–Cr1–C5	90.0(3)	C61–C6–C62	106.2(7)
C2–Cr1–C3	92.0(4)	C61–C6–C63	112.4(6)
C2–Cr1–C4	89.5(3)	C62–C6–C63	110.4(7)
C2–Cr1–C5	177.8(3)		
C3–Cr1–C4	89.3(3)	N1–S1–N2	108.1(4)
C3–Cr1–C5	90.0(4)	N1–S2–N3	120.1(4)
C4–Cr1–C5	89.5(3)	Cr1–P1–N3	111.1(2)
Cr1–P1–N2	115.0(3)		
Cr1–P1–C6	122.7(2)	N3–P1–C6	100.6(3)
N2–P1–N3	103.7(3)		
N2–P1–C6	101.2(3)	P1–N3–S2	125.0(4)
S1–N1–S2	122.6(4)		
P1–N2–S1	115.9(4)		

mittleren Cr–C-Bindungslänge in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [14]. Entsprechend der kürzeren Cr–C-Bindung ist der C–O-Abstand des *trans*-ständigen CO-Liganden (1.158 Å) in **1a** tendenziell länger als die C–O-Abstände in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Mittelwert 1.137 Å [14]) und die 4 equatorialen C–O-Abstände in **1a** (Mittelwert 1.132 Å). Der *trans*-Effekt ist bei phosphino-substituierten Pentacarbonylchrom-Komplexen ein wohlbekanntes Phänomen (vgl. [15–17]). Die Cr–P Bindungslänge in **1a** (2.353 Å) liegt etwa in der Mitte der Verteilung der Cr–P-Abstände, die bisher für Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{PR}_3)$ ermittelt wurden (2.25–2.48 Å, vgl. [15,18]).



Der koordinativ gebundene Sechsringheterocyclus in **1a** enthält sowohl eine Schwefeldiimid- als auch eine Diaminosulfan-Substruktur. Die S=N-Bindungslängen in der Schwefeldiimid-Einheit (1.550(7) und 1.523(5) Å) finden sich in dem Bereich, der üblicherweise für die S=N-Doppelbindungen von Schwefeldiimiden beobachtet wird [19,20]. Die wesentlich längeren S–N-Bindungen im Diaminosulfan-Teilstück (1.690(8) und 1.684(6) Å) liegen in der Nähe von Einfachbindungsabständen. Formal kann dem Schwefelatom S1 die Oxidationszahl +2, dem Schwefelatom S2 die Oxidationszahl +4 zugeordnet werden (Fig. 1); in Einklang damit ist der Winkel an S2 mit 120.1° deutlich größer als derjenige an S1 mit 108.1°. Der Komplex **1a**, der einen P^{III}-Ringliganden enthält, kann verglichen werden mit den analogen P^V-Ringsystemen in **6** [21], **7** [21], **8** [22,23] und **9** [24,25], in welchen die P-Amidbindung (P–NH) in **1a** formal durch eine P-Imidbindung ersetzt ist. In **6–8** deuten sich die Schwefeldiimid- und die Diaminosulfansubstruktur an; diese sind



aber in **1a** deutlich stärker ausgeprägt. Die Blockierung des freien Elektronenpaares am Iminstickstoff von **8** führt in **6** und **7** zu einer deutlichen Verlängerung der von diesem N-Atom ausgehenden Bindungen, zur Tendenz einer Verstärkung der Schwefeldiimid-Substruktur und insgesamt zu einer stärkeren Annäherung an die Struktur von **1a**. Die Koordination der Ringatome von **1a** und **6** bzw. **7** ist gleich. Die Ähnlichkeit von **6** und **7** mit **1a** drückt sich auch in der gleichen Ringkonformation aus, während **8** und **9** eine abweichende Konformation aufweisen. Bei Struktur **9** [24,25] kann nach unserer Meinung in der Kristallstruktur eine Superposition zweier unsymmetrischer Strukturen vom Typ der analogen Verbindung **8** nicht ausgeschlossen werden.

Entsprechend der Koplanaritätsregel der Schwefeldiimide [19], nach der die unmittelbar an N gebundenen Substituentenatome mit dem NSN-Kumulensystem koplanar sind, liegen in **1a** die Atome S1, N1, S2, N3 und P1 in einer Ebene, aus der nur N2 (abgeflacht pyramidale Konfiguration) um 0.71 Å herausragt (Fig. 1). Der Sechsring besitzt demnach die Halbwannen- oder Sofa-Konformation, wie sie für Schwefeldiimid-Sechsringe charakteristisch ist, in denen das NSN-System keine oder nur schwache elektronische Wechselwirkungen mit seinen Substituenten ausbildet (vgl. Tabelle 3).

Die beiden P-N-Bindungen in **1a** (1.722(6) und 1.731(7) Å) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang und können als Einfachbindungen angesehen werden. Sie sind wesentlich länger als die P-N-Bindungen in **6** und **7** (ca. 1.65 Å) bzw. **8** und **9** (ca. 1.62 Å). Ähnliche P-N-Bindungsabstände wie in **1a** haben wir in Carbonylm-tallkomplexen des Bis(di-*t*-butylphosphino)schwefeldiimids, S(NP^{*t*}Bu)₂)₂, (um 1.72

Å [11,26]) gefunden, wo auch eine tendenzielle Abhängigkeit der P–N-Bindungslänge vom Bindungswinkel am N-Atom beobachtet werden kann [26].

In Tabelle 3 sind die Bindungsparameter einiger Schwefel–Stickstoff-Sechsring-heterocyclen zusammengestellt, die eine Schwefeldiimid-Substruktur enthalten. Meistens liegt eine Halbwanne-Konformation vor. Im Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{t-Bu})\text{NSNSNH}]$ (**1a**) besetzt die t-Butylgruppe die equatoriale Position, die $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheit die axiale Position am Phosphoratom des gefalteten Sechsrings. Aufgrund der Unsymmetrie des Sechsrings sind die S=N-Bindungslängen etwas unterschiedlich. Die mittleren S=N-Bindungslängen der formalen Schwefeldiimid-Einheiten liegen bei den in Tabelle 3 zusammengestellten Verbindungen im Bereich von 1.52–1.57 Å, wobei sich eine stärkere π -Elektronendelokalisation in längeren S=N-Bindungsabständen dokumentiert. Mit Ausnahme von **12** und **18a, b** liegen die Winkel am Schwefel(IV) in engen Grenzen im Bereich von 115–120°, wobei längere S=N-Bindungsabstände mit kleineren Winkeln am S^{IV} korreliert sind. Ein verstärkter S^{II} -Charakter bedingt kleinere Winkel. Aufgrund starker Ringspannung ist der Winkel am Schwefel der Schwefeldiimideinheit bei **12** und **18a, b** aufgeweitet (122.1–124.6°), was sich auch an den Winkeln der N-Atome bemerkbar macht. Während der Mittelwert des Winkels an den N-Atomen der Schwefeldiimid-Einheit bei allen anderen Verbindungen der Tabelle 3 im Bereich von 118.3–124.5° liegt, sind die entsprechenden Werte bei **12** und **18a, b** deutlich größer (127.0–131.9°). Die längsten S=N-Bindungen (ca. 1.57 Å) und der kleinste Winkel am S^{IV} (115.0°) finden sich im Phosphor(V)–Schwefel–Stickstoff-Ring $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{PNSNSN}$ (**8**), in dem die angedeutete Schwefeldiimid-Struktureinheit offenbar Teil eines stärker delokalisierten Sechsringsystems ist [23]. Auch in Cyclothiazeno-Metallkomplexen, in denen ein Metall M Bestandteil eines nahezu planaren Sechsrings $\overline{\text{M}(\text{NSNSN})}$ (M = V, Mo, W) mit sehr ähnlichen SN-Bindungsabständen ist, liegen die Winkel an den Schwefelatomen des N_3S_2 -Chelatliganden unterhalb 115°.

Die Cyclothiazeno-Metallkomplexe, die seit 1983 in den Arbeitskreisen von Roesky (vgl. [37–39]) und Dehnicke (vgl. [40–44]) ausführlich untersucht wurden, sollten als bindungs-delokalisierte, ebene Metallacyclen angesehen werden. So läßt sich zum Beispiel in den einkernigen Komplexen $[\text{VCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]^-$ [45], $\text{VCl}_2(\text{py})(\text{N}_3\text{S}_2)$ [46], $\text{VBr}_2\text{py}_2(\text{N}_3\text{S}_2)$ [47], $[\text{MoCl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]^-$ [48,49], $\text{MoCl}_3(\text{L})(\text{N}_3\text{S}_2)$ (L = py [50], THF [50]); $[\text{WCl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]^-$ [40], $[\text{WBr}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]^-$ [51], $\text{WCl}_3(\text{L})(\text{N}_3\text{S}_2)$ (L = CH_3CN [48] und THF [52]), die alle durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden, ausnahmslos eine ganz ähnliche Geometrie des praktisch ebenen Sechsrings mit vergleichbaren SN-Abständen (im Bereich von 1.54–1.61 Å, meist um 1.58–1.59 Å) und NSN-Winkeln (im Bereich von 109–115°) beobachten. Nur im Pyridinkomplex $\text{WCl}_3(\text{py})(\text{N}_3\text{S}_2)$ [53] und im Anion $[\overline{\text{W}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{NSNSNH})}]^-$ (**19**), das als protonierter Cyclothiazeno-Metallkomplex anzusehen ist [54], treten stärkere Unterschiede in den SN-Bindungslängen auf. **19** enthält eine Schwefeldiimid-Substruktur, bei der das freie Elektronenpaar an einem Stickstoff durch Metallkoordination blockiert ist. Entsprechend einer allgemeinen Regel [55] wird die S=N-Bindung, an der das freie Elektronenpaar am N blockiert ist, geringfügig aufgeweitet.

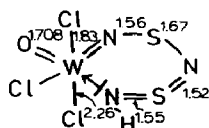


Tabelle 3

Bindungsgeometrien von Schwefel-Stickstoff-Sechsringheterocyclen mit Schwefeldiimid-Substruktur

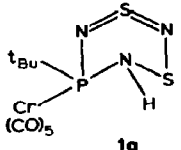
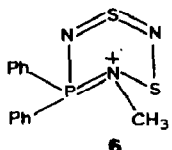
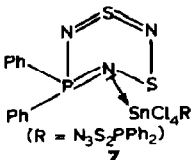
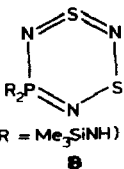
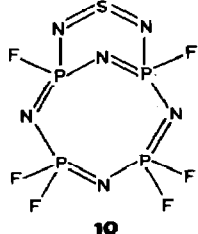
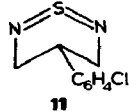
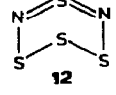
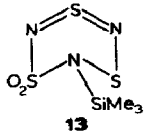

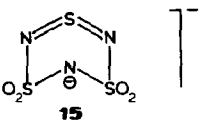
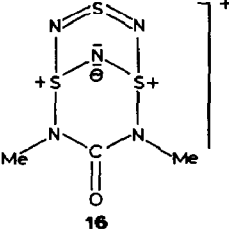
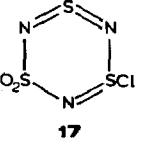
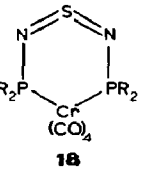
Verbindung	Schwefeldiimid-Teilstruktur			Diaminosulfan-Teilstruktur		Literatur
	$S^{IV}=N$ (Å)	$\angle NSN$ (°)	$\angle R^1-N=S$ $\angle R^2-N=S$ (°)	$S^{II}-N$ (Å)	$\angle NSN$ (°)	
 <p>1a</p>	1.523(5) 1.550(7)	120.1(4)	125.0(4) 122.6(4)	1.690(8) 1.684(6)	108.1(4)	^a
 <p>6</p>	1.562(5) 1.549(7)	117.2(3)	121.1(1) 125.5(4)	1.644(6) 1.707(5)	106.8(3)	[21]
 <p>7 (R = N₃S₂PPh₂)</p>	1.564(4) 1.548(4)	116.2(2)	125.3(2) 123.6(2)	1.631(4) 1.712(3)	109.1(2)	[21]
 <p>8 (R = Me₃SiNH)</p>	1.564(7) 1.570(7)	115.0(4)	122.9(4) 122.3(5)	1.615(8) 1.630(5)	110.9(3)	[23]
 <p>10</p>	1.533(2)	119.3(1)	122.2(1)			[19]
 <p>11 C₆H₄Cl</p>	1.534(2)	118.5(2)	118.3(2)			[27]
 <p>12</p>	1.561(4) 1.561(8)	122.9(2) 122.1(6)	126.7(2) 127.3(5)	1.676(4) 1.661(8)		[28] [29]

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Schwefeldiimid-Teilstruktur			Diaminosulfan-Teilstruktur		Literatur
	$S^{IV}=N$ (Å)	$\angle NSN$ (°)	$\angle R^1-N=S$ $\angle R^2-N=S$ (°)	$S^{II}-N$ (Å)	$\angle NSN$ (°)	
 13	1.564(2) 1.542(2)	118.5(1)	122.1(1) 123.0(1)	1.659(2)	104.0(1)	[30]
 14	1.578(3) 1.545(4)	118.8(2)	121.9(2) 121.8(2)	1.666(4) 1.667(3)	105.0(2)	[31]
 15	1.531(3) 1.543(6) 1.540	119.8 118.2(4)	121.4 122.0(3)			[32] [33] [34]
 16	1.532(4)	119.3(3)	120.8(2)			[35]
 17	1.526(5) 1.539(6)	119.3(3)	122.5(3) 121.4(3)			[36]
 18	R = ^t Bu (a) 1.517(1) R = Ph (b) 1.524(1)	124.6(1)	131.9(1)			[26] [10]

* Diese Arbeit.

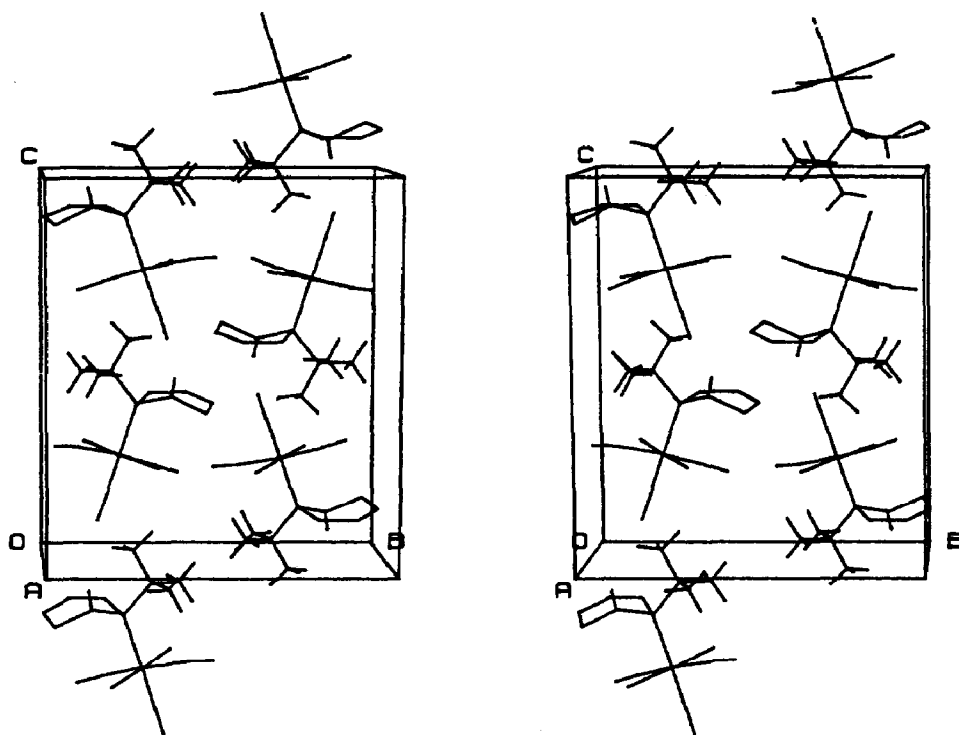


Fig. 3. Packung der Moleküle von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{'Bu})\text{NSNSNH}]$ (**1a**) in der Kristallstruktur, Darstellung in einem stereoskopischen Bildpaar.

Die Packung der Moleküle in der Kristallstruktur von **1a** ist in Fig. 3 dargestellt. Es treten keine ungewöhnlich kurzen Kontaktabstände zwischen den Molekülen auf.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter N_2 als Schutzgas in gut getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die als Ausgangsmaterial benötigten Halogenphosphan-Komplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{R}(\text{PCl}_2)]$ ($\text{R} = \text{'Bu}$ [56], Ph [57]) und $(\text{CO})_5\text{M}[\text{PCl}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ [58]) wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Umsetzungen mit Dikaliumschwefeldiimid, K_2SN_2

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 2 mmol des jeweiligen Halogenphosphan-Komplexes in 10 ml Acetonitril wurde im Laufe von 15 min zu einer auf -40°C gekühlten Suspension von 276 mg (2 mmol) K_2SN_2 [59] zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, dann 3 h gerührt und schließlich im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit 50 ml Dichlormethan extrahiert und die Lösung über wasserfreies Na_2SO_4 filtriert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und durch präparative Dünnschichtchromatographie (TLC) aufgetrennt (Kieselgel Merck, TLC-60, GF_{254} , 0.5 mm).

Aus der Umsetzung von 704 mg (2 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{t-BuPCl}_2]$ mit K_2SN_2 wurden bei der Aufarbeitung durch TLC mit Cyclohexan/Methylenchlorid (7/3) 155 mg (20.0%) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\overline{\text{P}(\text{t-Bu})\text{NSNSNH}}]$ (**1a**) (R_f -Wert 0.35), 70 mg (10.7%) $\text{S}[\overline{\text{NP}(\text{t-Bu})(\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{CO})_5]}]_2$ (**3**) (R_f -Wert 0.30) und 30 mg (4.8%) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{t-BuP}(\text{NH}_2)_2]$ (**2**) (R_f -Wert 0.20) erhalten. Bei den übrigen Umsetzungen konnten nur die Produkte mit dem Sechsringliganden (**1b**, **4** bzw. **5**) isoliert werden.

$(\text{CO})_5\text{Cr}[\overline{\text{P}(\text{t-Bu})\text{NSNSNH}}]$ (**1a**), rote Kristalle, Schmp. 85°C . (Gef.: C, 28.00; H, 2.68; N, 10.90. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{CrN}_3\text{O}_5\text{PS}_2$ (387.30) ber.: C, 27.91; H, 2.60; N, 10.85%).

$(\text{CO})_5\text{Cr}[\overline{\text{P}(\text{Ph})\text{NSNSNH}}]$ (**1b**), rote Kristalle, Schmp. 104°C . TLC mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1), R_f -Wert 0.73. Ausbeute 95 mg (11.7%)

$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{t-BuP}(\text{NH}_2)_2]$ (**2**), gelbe Kristalle, Schmp. 68°C (Zers.). IR: $\nu(\text{CO})$ 2064m, 1952s, 1938vs (Pentan); $\nu(\text{NH}_2)$ 3454m, 3366m; $\delta(\text{NH}_2)$ 1562m cm^{-1} (KBr). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)$ 1.18d [$^3J(\text{P,H})$ 15.6 Hz]; $\delta(\text{NH}_2)$ 2.35br. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 24.4d [$^2J(\text{P,C})$ 6.0 Hz]; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 36.2d [$^1J(\text{P,C})$ 39.3 Hz]; $\delta(\text{CO})_{eq}$ 217.7 [$^2J(\text{P,C})$ 16.2 Hz]; $\delta(\text{CO})_{ax}$ 220.9 [$^2J(\text{P,C})$ 6.9 Hz]. $^{31}\text{P-NMR}$: δ 120.7. EI-MS: m/e 312 (M^+).

$\text{S}[\overline{\text{NP}(\text{t-Bu})(\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{CO})_5]}]_2$ (**3**), rote Kristalle, Schmp. $117\text{--}119^\circ\text{C}$. IR: $\nu(\text{CO})$ 2063m, 1952s, 1938vs (Pentan); $\nu(\text{NH}_2)$ 3473, 3377; $\delta(\text{NH}_2)$ 1552; $\nu_{as}(\text{NSN})$ 1178, $\nu_s(\text{NSN})$ 1069 cm^{-1} (KBr). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.21d [$^3J(\text{P,H})$ 16.7 Hz], $\delta(\text{NH}_2)$ 4.10 br. $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): Überwiegendes Enantiomerenpaar (E_I): $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 24.82d [$^2J(\text{P,C})$ 6.01 Hz]; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 39.12 [$^1J(\text{P,C})$ 37.68 Hz]; Enantiomerenpaar im Unterschluß (E_{II}): $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 24.87d [$^2J(\text{P,C})$ 6.01 Hz]; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 39.09 [$^1J(\text{P,C})$ 37.68 Hz]. Keine Aufspaltung im Carbonylbereich: $\delta(\text{CO})_{eq}$ 215.8d [$^2J(\text{P,C})$ 14.5 Hz]; $\delta(\text{CO})_{ax}$ 220.2d [$^2J(\text{P,C})$ 4.0 Hz]. $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): Überwiegendes Enantiomerenpaar (E_I): $\delta(\text{P})$ 137.17s; Enantiomerenpaar (E_{II}): $\delta(\text{P})$ 136.91s. EI-MS: m/e 652 (M^+).

$(\text{CO})_5\text{Cr}[\overline{\text{P}(\text{NH}_2)\text{NSNSNH}}]$ (**4**), rotviolette Kristalle, Schmp. $72\text{--}73^\circ\text{C}$. TLC mit Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (3/7), R_f -Wert 0.19. Ausbeute 70 mg (10.1%) (Gef.: C, 17.71; H, 1.01; N, 15.5; S, 17.3; $\text{C}_5\text{H}_3\text{CrN}_4\text{PO}_5\text{S}_2$ (346.20) ber.: C, 17.35; H, 0.87; N, 16.18; S, 18.52%).

$(\text{CO})_5\text{W}[\overline{\text{P}(\text{NH}_2)\text{NSNSNH}}]$ (**5**), rotviolette Kristalle, Schmp. $78\text{--}79^\circ\text{C}$. TLC mit Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (3/7), R_f -Wert 0.19. Ausbeute 50 mg (5.2%).

Spektroskopische Messungen

Es wurden folgende Spektrometer verwendet: IR-Spektren: Perkin-Elmer 983G. NMR-Spektren: JEOL FX 90Q (^1H , ^{13}C und ^{31}P), Bruker AC 300 (^{13}C -NMR-Messungen von **3**) Varian VXR 500 (^{31}P -NMR-Messungen von **3**). MS: Finnigan MAT 8500 (Elektronenstoß-Ionenquelle, 70 eV). Die Meßbedingungen (Solvens, Temperatur) sind in Tab. 1 angegeben.

Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\overline{\text{P}(\text{t-Bu})\text{NSNSNH}}]$ (**1a**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus n-Pentan erhalten. Der Messkristall der luftstabilen, roten Substanz, der auf einen Glasfaden montiert wurde, hatte die Dimensionen $0.70 \times 0.14 \times 0.04$ mm. Mit einem Einkristalldiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius-(Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden aus den Orientierungswinkeln von 22 Reflexen im Bereich $3.2^\circ < \theta < 12.5^\circ$ die Gitterkonstanten bestimmt. Die Laue-Symmetrie und die systematischen Reflexauslöschungen legten die monokline, zentro-

symmetrische Raumgruppe $P2_1/n$ fest: a 6.800(4), b 13.973(4), c 16.810(3) Å, β 93.86(3)°; V 1593.6 Å³; Z = 4, D_0 1.56, D_x 1.61 g cm⁻³.

Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer wurden im Bereich $1.0^\circ < \theta < 28.0^\circ$ die Reflexintensitäten vermessen. Sie wurden Lp- und absorptionskorrigiert [60] (PSI-Abtastung von 9 Reflexen, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.02 \text{ mm}^{-1}$). Nach Mittelung über äquivalente Reflexe und Eliminierung der Reflexe mit $I \leq 2\sigma(I)$ (1620 unabhängige Reflexe) wurde ein Datensatz von 2832 unabhängigen, beobachteten Reflexen erhalten, der für die Strukturlösung und -verfeinerung Verwendung fand.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Einer mit den 428 größten E -Werten ($1.7 \leq |E| \leq 3.3$) berechneten Fourier-Synthese wurden die Positionen der Chrom-, Schwefel-, Phosphor- und Stickstoff-Atome entnommen. Die Lagen der restlichen Nichtwasserstoffatome (C und O) wurden über eine nachfolgende Fourier-Synthese erhalten. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert, zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturparametern. In einer bei einem R -Wert von 0.069 berechneten Differenz-Fourier-Synthese war ein Teil der H-Atome (unter anderem das H-Atom an N2) sichtbar. Alle H-Atome, fehlende in berechneten Positionen, wurden in die Verfeinerung einbezogen, wobei die H-Atome der CH₃-Gruppen in Form idealisierter Methylgruppen eingingen. In den letzten Verfeinerungsschritten wurden 26 Reflexe mit $|\Delta F| = \|F_o| - |F_c\| > 6.5$ nicht mehr berücksichtigt. Der Verfeinerungsprozeß konvergierte bei einem R -Wert von 0.058 ($R_w = 0.050$; $w = (\sigma^2(|F_o|) + 0.00015|F_o|^2)^{-1}$).

Tabelle 4

Relative Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter der Nicht-H-Atome und H an N2 von **1a**. Die angegebenen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Cr1	0.48193(18)	0.22318(7)	0.27352(7)	2.75(3)
P1	0.4674(3)	0.2771(1)	0.4056(1)	2.7(1)
S1	0.5807(3)	0.4751(1)	0.3870(1)	3.8(1)
S2	0.1855(3)	0.4294(1)	0.4175(1)	3.9(1)
N1	0.3437(11)	0.5047(4)	0.3994(4)	4.3(4)
N2	0.6275(12)	0.3696(4)	0.4328(4)	3.3(3)
N3	0.2385(9)	0.3235(3)	0.4212(4)	2.9(3)
O1	0.6716(10)	0.0298(3)	0.3128(4)	5.9(4)
O2	0.8776(8)	0.3234(3)	0.2705(4)	4.3(3)
O3	0.4999(10)	0.1575(4)	0.1036(3)	5.4(4)
O4	0.2794(10)	0.4052(4)	0.2111(4)	5.3(4)
O5	0.0837(9)	0.1268(4)	0.2795(5)	5.5(4)
C1	0.6069(12)	0.1037(5)	0.3021(5)	3.8(4)
C2	0.7320(12)	0.2856(4)	0.2726(5)	3.5(4)
C3	0.4936(13)	0.1834(5)	0.1688(5)	3.5(4)
C4	0.3572(13)	0.3376(5)	0.2364(5)	3.5(4)
C5	0.2293(13)	0.1642(4)	0.2775(6)	3.7(4)
C6	0.5040(12)	0.1973(4)	0.4921(5)	3.2(4)
C61	0.7222(14)	0.1584(6)	0.4975(6)	4.2(5)
C62	0.4775(16)	0.2509(5)	0.5717(4)	4.5(5)
C63	0.3502(16)	0.1163(5)	0.4801(6)	5.2(5)
H2	0.643(15)	0.381(5)	0.482(5)	6(2)

Die Computerrechnungen zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden im wesentlichen mit dem Programm SHELX-76 [61] auf einem VAX 11/782-Rechner durchgeführt. Die Atomformfaktoren wurden, soweit sie nicht in den zitierten Programmen enthalten waren, den International Tables for X-Ray Crystallography [62] entnommen. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und diejenigen von H(2) sowie die isotropen, bei den Nichtwasserstoffatomen aus den anisotropen berechneten, Temperaturfaktoren sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Weitere Details zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53602, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Die beschriebenen Untersuchungen wurden dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Bayreuth, sind wir für die Messung der NMR-Spektren von **3** und für zahlreiche Diskussionen sehr dankbar.

Literatur

- 1 A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 513 (1984) 160.
- 2 M. Herberhold und K. Schamel, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1274.
- 3 T. Chivers, C. Lensink, A. Meetsma, J.C. van de Grampel und J.L. de Boer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1570.
- 4 M. Herberhold und K. Schamel, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 13.
- 5 B. Wrackmeyer, K. Schamel und M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989), im Druck.
- 6 M. Herberhold, S.M. Frank und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 985.
- 7 T. Chivers, C. Lensink, A. Meetsma, J. C. van de Grampel und J.L. de Boer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 335.
- 8 T. Chivers, persönliche Mitteilung; vgl. auch *Phosphorus Sulfur*, 32 (1989), im Druck.
- 9 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, *Organometallics*, 5 (1986) 819. *Phosphorus Sulfur*, 30 (1987) 189.
- 10 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 169.
- 11 M. Herberhold, W. Bühlmeier, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 37.
- 12 M. Herberhold und K. Schamel, unveröffentlicht.
- 13 B. Wrackmeyer, K. Schamel, K. Guldner und M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 703.
- 14 A. Whitacker und J.W. Jeffery, *Acta Cryst.*, B23 (1967) 977.
- 15 H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 265.
- 16 W.-P. Meier, J. Strähle und E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 154.
- 17 T.C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C.H. Stam und A. van Herk, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 211.
- 18 G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.G. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 59; J. von Seyerl, D. Neugebauer und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3637.
- 19 A. Gieren und B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 467 (1980) 68.
- 20 A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner und G. Süß-Fink, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 538 (1986) 21.
- 21 T. Chivers, S.W. Libong, J.F. Richardson und T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 860.
- 22 R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 695.
- 23 J. Weiss, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 2272.
- 24 N. Burford, T. Chivers, R.T. Oakley, A.W. Cordes und P.N. Swebston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1204.

- 25 N. Burford, T. Chivers, A.W. Cordes, W.G. Laidlaw, M.C. Noble, R.T. Oakley und P.N. Swepston, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1282; vgl. T. Chivers, K.S. Dhathathreyan, S.W. Libong und T. Parks, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1305.
- 26 M. Herberhold, W. Bühlmeyer, A. Gieren, T. Hübner und J. Wu, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 51.
- 27 A. Gieren und E. Pertlik, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 782.
- 28 T. Chivers, P.W. Coddling und R.T. Oakley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 584.
- 29 R.W.H. Small, A.J. Banister und Z.V. Hauptman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2188.
- 30 J.W. Bats und H. Fuess, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 692.
- 31 H.W. Roesky, M. Witt, M. Diehl, J.W. Bats und H. Fuess, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1372.
- 32 H.W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment und H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 735.
- 33 H.W. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 538; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1273.
- 34 H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews und G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 988.
- 35 H.W. Roesky, T. Müller, E. Wehner und E. Rodek, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2802.
- 36 H.W. Roesky, R. Emmert, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 701.
- 37 H.W. Roesky, J. Anhaus, H.G. Schmidt, G.M. Sheldrick und M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 1207.
- 38 J. Anhaus, Z.A. Siddiqi, J. Schimkowiak und H.W. Roesky, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1722.
- 39 J. Anhaus, Z.A. Siddiqi, H.W. Roesky und J.W. Bats, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2453.
- 40 U. Kynast, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1680.
- 41 J. Hanich, M. Krestel, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1686.
- 42 A. Berg, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 529 (1985) 74.
- 43 H. Wadle, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1626.
- 44 R. Christophersen, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1420.
- 45 A.El-Kholi, R. Christophersen, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 410.
- 46 R. Christophersen, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke und D. Rehder, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1631.
- 47 W. Willing, R. Christophersen, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 831.
- 48 J. Anhaus, P.G. Jones, M. Noltemeyer, W. Pinkert, H.W. Roesky und G.M. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta*, 97 (1985) L7.
- 49 H. Wadle, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 429.
- 50 K. Völp, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1196.
- 51 H.W. Roesky, J. Schimkowiak, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 175.
- 52 A. Khabou, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 943.
- 53 H. Wadle, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 796.
- 54 E. Conradi, H. Wadle, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 48.
- 55 G. Süss-Fink, K. Guldner, M. Herberhold, A. Gieren und T. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 447.
- 56 H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 574.
- 57 E. Vincent, L. Verdonck und G.P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* 69 (1980) 33.
- 58 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1968) 3608.
- 59 M. Herberhold und W. Ehrenreich, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 633; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1346.
- 60 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 351.
- 61 G.M. Sheldrick, *SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung*, Univ. Cambridge, England (1976).
- 62 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2B, Kynoch Press, Birmingham (1974).