

Journal of Organometallic Chemistry, 389 (1990) 103–128
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20682

Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren

III *. Neue wasserlösliche Metallkomplexe des sulfonierten Triphenylphosphans (TPPTS): Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Ag, Au

Wolfgang A. Herrmann *, Jürgen Kellner ** und Herbert Riepl

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
 D-8046 Garching bei München (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Dezember 1989)

Abstract

The metals Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Ag, and Au are present in 24 new water-soluble complexes containing the ligand tris(sodium-*m*-sulfonatophenyl) phosphane (TPPTS) which were synthesized from readily accessible precursor compounds and were isolated pure by gelpermeation chromatography. Some of these compounds are the first authentic examples of homoleptic TPPTS metal complexes, viz., Ni(TPPTS)₃, Pd(TPPTS)₃, Pt(TPPTS)₄, Ag(TPPTS)₂(TPPTS*), and Au(TPPTS)₂(TPPTS*) [TPPTS*: P(C₆H₄-*m*-SO₃⁻Na⁺)₂(C₆H₄-*m*-SO₃⁻)], each containing one water molecule per sodium ion. It is noted that the homoleptic TPPTS complexes have lower coordination numbers (TPPTS/metal ratios) than those of corresponding complexes of the parent triphenylphosphane (TPP).

Zusammenfassung

Von den Übergangsmetallen der 7.–11. Gruppen wurden 24 neue wasserlösliche Komplexe des Liganden Tris(*m*-sulfonatophenyl)phosphan-Trinatriumsalz (TPPTS) aus leicht zugänglichen Vorstufen synthetisiert, mit gelchromatographischen Methoden von Ausgangs- und Nebenprodukten abgetrennt und in Reinsubstanz gefaßt. So konnten auch die ersten authentischen homoleptischen TPPTS-Komplexe Ni(TPPTS)₃, Pd(TPPTS)₃, Pt(TPPTS)₄, Ag(TPPTS)₂(TPPTS*) und Au(TPPTS)₂(TPPTS*) (TPPTS*: P(C₆H₄-*m*-SO₃⁻Na⁺)₂(C₆H₄-*m*-SO₃⁻)) erhalten werden,

* II. Mitteilung: vgl. Ref. 1.

** Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie (1987–1989). Neue Anschrift: Deutsche Shell-Chemie GmbH, Kölner Straße 6, Postfach 5220, 6236 Eschborn.

jeweils mit einem Wassermolekül pro Natrium-Ion. Es fällt insbesondere auf, daß die homoleptischen TPPTS-Komplexe zu niedrigeren Koordinationszahlen (TPPTS/Metall-Verhältnis) neigen als entsprechende Komplexe des nichtsulfonylierten Triphenylphosphans (TPP).

Einleitung und Zielsetzung

Seit der großtechnischen Verwendung von Rhodium-Komplexen des sulfonylierten Triphenylphosphans ("TPPTS") als Katalysatoren der Propen-Hydroformylierung bei RUHRCHEMIE in Oberhausen [2,3] kann am künftigen Bedeutungszuwachs von wasserlöslichen Metallkomplexen dieser Ligandenklasse kein Zweifel mehr bestehen. Umso wichtiger ist jetzt die Herstellung definierter wasserlöslicher TPPTS-Komplexe und deren Vergleich mit bekannten, in Wasser unlöslichen Komplexen des Triphenylphosphans ("TPP"). Der erfolgreiche Einsatz gelchromatographischer Trenn- und Reinigungsverfahren, die eine technische Anwendung denkbar erscheinen lassen [1,4,5], hat die Voraussetzung für eine umfassendere Synthesestudie zu diesem Thema geschaffen. Auszugsweise berichten wir nachfolgend über unseren Kenntnisstand.

Resultate

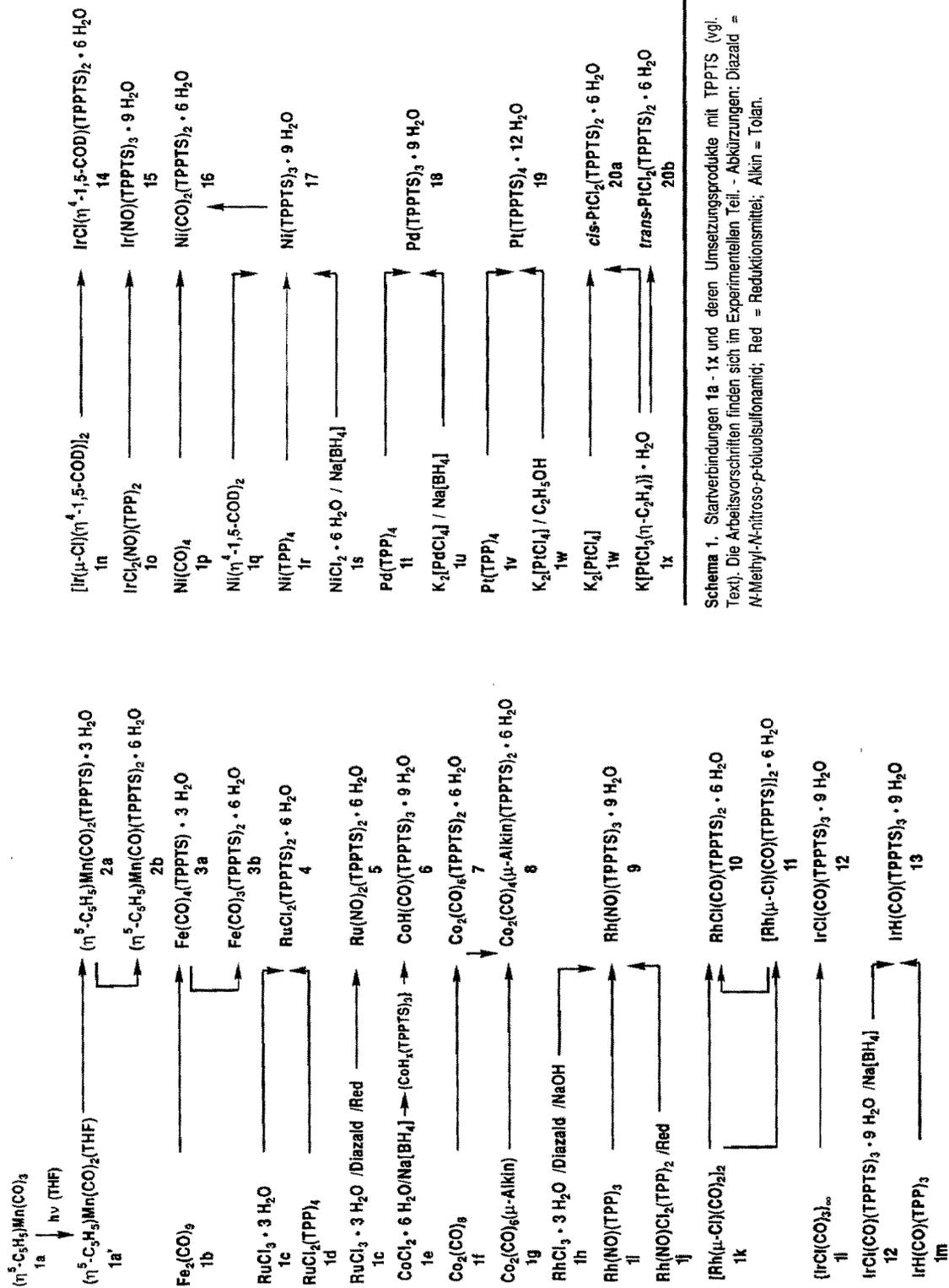
Wie nachfolgend anhand von 24 wohldefinierten neuen TPPTS-Komplexen von elf unterschiedlichen Übergangsmetallen gezeigt wird, läßt sich das von uns aufgegriffene gelchromatographische Trennverfahren für wasserlösliche Verbindungen erfolgreich auf die Reinigung wasserlöslicher TPPTS-Metallkomplexe anwenden. Eine saubere Festlegung der Zusammensetzung solcher Komplexe wird dadurch erstmals möglich. Die Revision des Nickel-Komplexes "Ni(TPPTS)₄" [2,6] als Verbindung der Formel Ni(TPPTS)₃ (**17**) ist hierfür typisch. Die Synthese der Komplexverbindungen **2–20** geht aus der skizzenhaften Darstellung von Schema 1 hervor; in ihm sind auch die verwendeten Abkürzungen definiert. Hinsichtlich der präparativen Einzelheiten sei auf den Experimentellen Teil verwiesen.

Abhängig von der jeweiligen Problemstellung wurden die folgenden Syntheseverfahren angewandt:

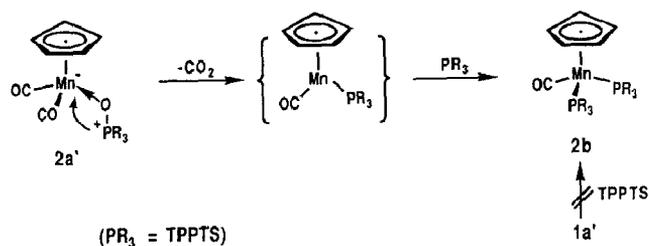
- (1) *Direktsynthese*: Einführung des (der) TPPTS-Liganden in phosphanfreie Vorstufen (vorzugsweise in Metallsalze), gegebenenfalls in Gegenwart eines Reduktionsmittels sowie weiterer Liganden oder deren Vorstufen.
- (2) *Ligandenaustausch*: Ersatz anderer Liganden (vorzugsweise TPP, CO und COD) gegen TPPTS-Liganden in Metallkomplexen unter Anwendung eines Zweiphasensystems (organisches Solvens/Wasser).
- (3) *Additionsmethode*: Einführung des TPPTS-Liganden ohne Eliminierung anderer Gruppen.

(1) Mangan-Komplexe

Bei Umsetzung des aus Cymantren **1a** in THF durch Belichtung resultierenden, seinerseits substitutionslabilen Solvens-Komplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂(THF) (**1a'**)



Schema 1. Startverbindungen 1a - 1x und deren Umsetzungsprodukte mit TPPTS (vgl. Text). Die Arbeitsvorschriften finden sich im Experimentellen Teil. - Abkürzungen: Diazald = *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid; Red = Reduktionsmittel; Alkin = Tolan.



Schema 2

mit einer wäßrigen Lösung von TPPTS-verunreinigtem TPPTS erhält man neben dem erwarteten Monophosphan-Komplex **2a** auch das disubstituierte Derivat **2b**. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als bei entsprechender Verfahrensweise mit Triphenylphosphan (TPP) praktisch ausschließlich Monosubstitution erfolgt; der Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ entsteht nur in Spuren [7]. Das Entstehen von **2b** ließe sich mit einem THF/TPPOTS-Austausch erklären. In diesem Falle findet nach der O-Komplexierung von TPPOTS eine CO_2 -Abspaltung statt. Das dabei entstehende TPPTS koordiniert dann am Mangan, ein weiterer TPPTS-Ligand besetzt die freie Koordinationsstelle (Schema 2). Die CO_2 -Abspaltung wurde GC/MS-spektroskopisch nachgewiesen. Setzt man **1a'** mit reinem TPPTS um, so bleibt die Bildung von **2b** aus.

Eine der Hieberschen Basenreaktion [8] analoge CO_2 -Abspaltung durch nucleophilen Angriff des Phosphanoxids an einer Carbonylgruppe kann aufgrund von Konkurrenzexperimenten ausgeschlossen werden: Versucht man entweder **1a** oder **2a** mit TPPTS umzusetzen, so erfolgt selbst bei mehrtägigem Rückflußkochen in Wasser/Ethanol keine Reaktion. Andererseits reagiert der Solvens-Komplex **1a'** bereits bei Raumtemperatur stürmisch mit TPPTS unter CO_2 -Entwicklung.

Die beiden Komplexverbindungen können gelchromatographisch an Sephadex G-15 voneinander getrennt werden. Die Abtrennung des überschüssigen TPPTS von **2a** gelingt aber nicht. **2b** erhält man so als orangefarbenes Pulver. Die Reinigung von **2a** gelingt allerdings durch Säulenchromatographie an Fractogel TSK HW-40 F/Ethanol-Wasser (2/1), wobei man **2a** aus einer hellgelben, sich kurz nach dem TPPTS entwickelnden Zone als gelbes Pulver isoliert. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **2a** (1929, 1852 cm^{-1} ; KBr) liegen im IR-Bereich wie bei $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO}_2)(\text{TPP})$ [9]. **2b** weist erwartungsgemäß nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande auf (1828 cm^{-1} , KBr). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (δ 3.97 ppm (s), δ 7.11–7.99 ppm (m), im Verhältnis 5/24) und das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (δ 94.9 ppm) bekräftigen die Zusammensetzung. Die zweifache CO-Substitution durch TPPTS findet auch in der Elementaranalyse ihren Niederschlag, die ein Phosphor/Mangan-Verhältnis von 2/1 ausweist. Aus der Elementaranalyse wird auch ersichtlich, dass die TPPTS-Komplexe aus den wäßrigen Lösungen als Hydrate erhalten werden, wobei auf jedes Natriumion im Komplex ein Wassermolekül kommt. **2a** und **2b** sind die ersten metallorganischen TPPTS-Komplexe mit π -aromatischen Liganden.

(2) Eisen-Komplexe

Beim Kochen äquimolarer Mengen von TPPTS mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in wäßriger Suspension färbt sich die überstehende Lösung tiefrot; gleichzeitig ändert sich die

Farbe des festen, unlöslichen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ins Dunkelgrüne, weil sich $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bildet. Die abfiltrierte, luftempfindliche Lösung, aus der sich beim Stehen langsam Eisenhydroxid ausscheidet, kann durch Gelchromatographie an Sephadex G-25 in sieben Zonen (!) aufgetrennt werden. Davon sind die beiden letzten mehrkernige Komplexe. Davor finden sich noch zwei orangefarbene Zonen, die in sehr geringen Mengen anfallen. Auf diese Substanzen wird daher nicht näher eingegangen.

Als erste Fraktionen erhält man zwei einkernige Komplexe mit einem bzw. zwei TPPTS-Liganden. Aufgrund der größeren Molmasse wird zuerst der Komplex **3b** eluiert. Er ist nach Elementaranalyse ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie ein *trans*-Disubstitutionsprodukt von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Für **3b** wird eine trigonal-bipyramidale Struktur mit drei äquatorialen CO-Gruppen angenommen.

Der Komplex **3a** ($\delta(\text{P})$ 84.5 ppm) besitzt die Formel $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TPPTS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sein IR-Spektrum ($\nu(\text{CO})$ in KBr: 2050, 1975, 1944 cm^{-1}) entspricht jenem des bekannten Analogkomplexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TPP})$: 2050 (w), 1978 (w) 1944 (s) cm^{-1} [10].

Ruthenium-Komplexe

Phosphan-Komplexe des Rutheniums (z. B. $\text{RuCl}_2(\text{TPP})_3$) weisen ein hohes Katalysepotential auf. So katalysieren sie die Hydroformylierung von Olefinen [11], Oxidationsreaktionen [12,13], die Hydrierung von Olefinen und Acetylenen [11], um nur einige Beispiele zu nennen. Aus diesem Grund haben wir wasserlösliche TPPTS-Komplexe dieses Metalls synthetisiert.

Der Chloro-Komplex $\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4**) ist sowohl durch direkte Synthese aus **1c** als auch durch Phosphan-Austausch im Zweiphasensystem aus **1d** in recht guten Ausbeuten zugänglich. Versetzt man eine wäßrige Lösung von **1c** mit überschüssigem TPPTS, so läßt sich eine braune Verbindung isolieren, die eine ^{31}P -NMR-Resonanz bei δ 57.0 ppm (s) aufweist. TPPTS fungiert hier als koordinierender Ligand und gleichzeitig als Reduktionsmittel. Als Oxidationsprodukt entsteht das Phosphanoxid TPPOTS (^{31}P -NMR: δ 34.4 ppm (s)). Nach Gelchromatographie liefert die Elementaranalyse des einheitlichen Produkts überraschend ein Ru/P-Verhältnis 1/2, so daß der Bis(phosphan)-Komplex **4** vorliegt. Für andere Phosphane kennt man dagegen nur die Komplexreihen $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_x$ ($x = 3, 4$; auch Br und I statt Cl) [14].

Vereinigt man eine Lösung von **1d** in Toluol mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung, so wird das dabei entstehende **4** in die wäßrige Phase extrahiert. Der Reaktionsverlauf kann an der Entfärbung der organischen und der Braunfärbung der wäßrigen Phase leicht verfolgt werden. Bei dieser Synthese entsteht TPPOTS nicht, was die gelchromatographische Reinigung erleichtert; das Phosphanoxid ist nämlich bedeutend schwieriger als überschüssiges Phosphan von **4** abzutrennen. Der Komplex ist als Festsubstanz bei Raumtemperatur einigermaßen stabil. Wäßrige Lösungen sind jedoch sehr luftempfindlich und zersetzen sich unter Grünfärbung und Bildung von TPPOTS.

Während bei der Umsetzung von **1c** mit Triphenylphosphan je nach Reaktionsbedingungen die Komplexe $\text{RuCl}_2(\text{TPP})_3$ bzw. $\text{RuCl}_2(\text{TPP})_4$ entstehen [14], treten die formelanalogen TPPTS-Komplexe nicht auf. Die hier sichtbare Bevorzugung der niedrigeren Koordinationszahl muß mit einer elektrostatischen Interligand-Abstoßung erklärt werden (vgl. Abschn. 7). Selbst bei Anwendung eines grossen TPPTS-Überschusses konnten bei keinem Syntheseverfahren wasserlösliche Tris- bzw. Tetrakis(phosphan)-Komplexe nachgewiesen werden.

Es spricht nichts gegen eine monomere Struktur von **4**, die durch die Sulfonatgruppen und durch das Lösungsmittel Wasser stabilisiert sein könnte. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei 5°C ein scharfes Singulett bei δ 57.0 ppm, das sich bei Temperaturerniedrigung (hier in $\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gemessen) um 30°C nicht verbreitert. Dagegen findet sich die ^{31}P -Resonanz von $\text{RuCl}_2(\text{TPP})_3$ bei δ 40.9 ppm (s) und spaltet bei -97°C in ein Triplett (75.7 ppm) und ein Dublett auf (24.1 ppm) auf, was die Nichtäquivalenz der Phosphan-Liganden anzeigt (tetragonal-pyramidale Kristallstruktur [15]). Nach diesen Ergebnissen ist ein Komplex der Zusammensetzung " $\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_3$ " unter gewöhnlichen Bedingungen nicht beständig.

Der Nitrosylruthenium(-II)-Komplex $\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{TPPTS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) * ist leicht zugänglich aus **1c** und TPPTS in Gegenwart des bewährten Nitrosyl-Überträgers Diazald sowie eines Reduktionsmittels. Als Reaktionsmedium eignet sich am besten ein Wasser/Ethanol-Gemisch, als Reduktionsmittel Natriumborant oder Triethylamin. Das Rohprodukt läßt sich gelchromatographisch an Sephadex G-15 reinigen; **5** ist so analysenrein als rotbraunes Pulver erhältlich. Seine Synthese durch Ligandenmetathese (TPP/TPPTS) ist nicht möglich. Das Scheitern der Austauschreaktion ist wohl damit zu erklären, daß die Verbindung $\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{TPP})_2$ (**5'**) in Lösung nicht dissoziiert, während andererseits ein Phosphan-Austausch über einen assoziativen Mechanismus sterisch nicht möglich ist.

Für den wasserlöslichen Komplex **5** ist die gleiche Struktur anzunehmen wie sie für das TPP-Analogon **5'** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde, nämlich eine verzerrt tetraedrische Gerüstgeometrie mit linearen Ru-N-O-Gruppierungen [16]. Auch in Lösung liegt die Strukturanalogie nahe: So weisen die ^{31}P -NMR-Spektren von **5** und **5'** exakt die gleiche chemische Verschiebung auf (δ 56.0 ppm). Im IR-Spektrum von **5** (KBr) liegt die $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1675 cm^{-1} , für **5'** wurde sie in CH_2Cl_2 -Lösung zu $1665/1619\text{ cm}^{-1}$ ermittelt [17]. (Die zweite $\nu(\text{NO})$ -Bande von **5** wird durch das breite Störsignal des Kristallwassers bei 1635 cm^{-1} überdeckt.)

(4) Cobalt-Komplexe

Der neue Hydrido(carbonyl)-Komplex **6** entsteht, wenn man in eine frisch bereitete Lösung von $\text{CoH}(\text{TPPTS})_x$ ($x = 2$ oder 3), hergestellt in situ aus $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (**1e**), mehrere Stunden Kohlenmonoxid einleitet. Durch Säulenchromatographie an 30 cm Sephadex G-15 erhält man **6** analytisch und spektroskopisch rein. Der Strukturvorschlag stützt sich auf IR- und NMR-Spektren sowie auf Elementaranalysen. Der Komplex hat die Formel $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Die IR-Banden liegen nahe denen des nicht sulfonierten TPP-Analogons $\text{CoH}(\text{CO})(\text{TPP})_3$: 1953 cm^{-1} ($\nu(\text{CoH})$), 1904 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$) gegenüber 1960 bzw. 1910 cm^{-1} [18,19]. Man beobachtet nur eine ^{31}P -NMR-Resonanz (δ 45.93 ppm); Vergleichsdaten sind nicht vorhanden. Lediglich $\text{CoH}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_3$ ist beschrieben mit δ 51.3 ppm [18], ist aber wegen der unterschiedlichen Liganden nicht vergleichbar. Im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes erscheint neben den Signalen der aromatischen Protonen auch das Hydrid-Signal, und zwar bei δ -12.4 ppm (Quartett, $^2J(\text{P,H})$ 45 Hz). Das Aufspaltungsmuster entspricht jenem des analogen TPP-Komplexes ($^2J(\text{P,H})$ 48 Hz [18]).

* Bei formaler NO^+ -Beschreibung.

Versetzt man bei Raumtemperatur eine Lösung von **1f** in Toluol mit einem geringen Überschuß einer wäßrigen TPPTS-Lösung, so wird der unter CO-Abspaltung rasch entstehende neue Cobalt-Komplex **7** in die wäßrige Phase extrahiert. Durch gelchromatographische Reinigung an Sephadex G-25 gewinnt man **7** als braunes Pulver in 81% Ausbeute. Die spektroskopischen Daten schließen sich jenen des Analogkomplexes $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{TPP})_2$ an [19,20], so daß auch dieselbe Struktur vorliegen sollte (keine CO-Brückenliganden, Phosphane axial [21]). Erneut bestätigt sich, daß eine Sulfonatgruppe im Triphenylphosphan-Liganden den Elektronenhaushalt am P-ständigen Metallatom kaum beeinflusst.

Der Tolan-Komplex **8** entsteht bei Umsetzung von **1g** mit TPPTS in siedender, wäßrig-ethanolischer Lösung. Durch gelchromatographische Reinigung erhält man das Substitutionsprodukt **8** als schwarzbraune Mikrokristalle in 74% Ausbeute. Aufgrund der Lipophilie von Diphenylacetylen ist **8** auch in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol und Ethanol löslich. Der Komplex ist auch durch thermische CO-Substitution von **7** in Gegenwart eines Tolan-Überschusses zugänglich, ebenfalls in Wasser/Ethanol. **8** ergibt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei δ 51.8 ppm. Im IR-Spektrum (KBr) treten zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2017 und 1960 cm^{-1} auf.

(5) Rhodium-Komplexe

Rhodium(I)-Komplexe des TPPTS haben in der großtechnischen Propen-Hydroformylierung größte Bedeutung [1,3]. Eine breitere Erschließung dieser Klasse von Katalysatoren des Rhodiums erscheint deshalb erforderlich.

Der Nitrosyl-Komplex $\text{Rh}(\text{NO})(\text{TPPTS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**9**) kann durch Direktsynthese aus **1h**, durch Ligandenaustausch aus **1i** sowie durch Ligandenaustausch unter Reduktion ($\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{-\text{I}}$) aus **1j** hergestellt werden. Gibt man **1h**, *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid und Natronlauge zu einer siedenden Lösung von TPPTS in Wasser/Ethanol (1/1), so erhält man **9** nach Aufarbeitung und gelchromatographischer Reinigung in 76% Ausbeute. Als Zwischenstufe entsteht der ^{31}P -NMR-spektroskopisch in Spuren nachweisbare Komplex $\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, der infolge fast gleicher Molmassen gelchromatographisch von **9** nicht abtrennbar ist. Stellt man **9** nach der Austausch-Methode her, so wird in Toluol vorgelegtes **1i** mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung versetzt. Der Austausch findet über einen dissoziativen Mechanismus statt. Überschüssiges TPPTS kann durch Gelchromatographie leicht abgetrennt werden; die Reinausbeute beträgt nach dieser Variante 73%. Versetzt man schließlich eine Suspension von **1j** in Methylenchlorid mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung, so entsteht wiederum **9**, nicht aber der formelanaloge Rhodium-Komplex $\text{Rh}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{TPPTS})_2$. Dabei fungiert das Phosphan auch als Reduktionsmittel, und das entstehende Phosphanoxid (TPPOTS) muß gelchromatographisch abgetrennt werden. Die glatt verlaufende Reaktion (70% Reinausbeute) macht deutlich, daß die Sulfonatgruppe im Triphenylphosphan nicht nur eine gute Wasserlöslichkeit bedingt, sondern auch die Reduktionskraft des Liganden (TPPTS/Wasser) erhöht. Überschüssiges Triphenylphosphan ist nämlich zur Reduktion von **1j** nicht in der Lage.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **9** findet sich nur ein Dublett bei δ 48.4 ppm ($^1J(\text{Rh},\text{P})$ 177 Hz), in sehr guter Übereinstimmung mit dem Analogon $\text{Rh}(\text{NO})(\text{TPP})_3$ (δ 48.8 ppm (d), $^1J(\text{Rh},\text{P})$ 175 Hz [22]). Das ^{31}P -NMR-Spektrum schließt also auch für **9** eine quadratisch-planare Struktur aus, für die zwei Signale zu erwarten wären.

Wie in **18** dürfte eine verzerrt-tetraedrische Struktur vorliegen [22]. Ob allerdings eine lineare Rh–N–O-Sequenz und damit Rhodium in der formalen Oxidationsstufe –I vorliegt, kann ohne Röntgenstrukturanalyse nicht entschieden werden. Die $\nu(\text{NO})$ -Schwingung ist im IR-Spektrum nicht zu erkennen, da sie durch das Wasser-Störsignal überdeckt wird (breite Bande bei 1635 cm^{-1}).

Eine bewährte Synthesemethode für Carbonylrhodium-Komplexe der Phosphan-Reihe besteht in der Umsetzung von Phosphanen mit dem sehr leicht zugänglichen Komplex **1k**. Sie ist auch für TPPTS-Komplexe erfolgreich: Versetzt man in Toluol gelöstes **1k** mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung, so entsteht unter Freisetzung von Kohlenmonoxid der wasserlösliche Komplex **10**, der aus der Wasserlösung in 84% Ausbeute isoliert wird. Dieselbe Verbindung erhält man auch bei Carbonylierung des Komplexes $\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [1]. Aufgrund des ^{31}P -NMR-Spektrums (ein Signal bei δ 31.3 ppm [d], $^1J(\text{Rh},\text{P})$ 128 Hz) befinden sich die beiden Phosphan-Liganden in *trans*-Anordnung. Gleiches trifft auf den formelanalogen Komplex $\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{TPP})_2$ (**10'**) zu (δ 28.8 ppm (d), $^1J(\text{Rh},\text{P})$ 128 Hz [23]). Die IR-Spektren der beiden Komplexverbindungen entsprechen sich im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (**10**: 1980, **10'**: 1960 cm^{-1} [24]; KBr). Auch der monosulfonierte Komplex $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPMS})_2$ (TPPMS: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3^-\text{Na}^+)$) hat eine CO-Bande bei 1980 cm^{-1} [25].

Neben **10** entsteht der zweikernige Komplex **11** (Hauptprodukt, 42%), wenn auf **1k** TPPTS im Unterschuß einwirkt. Die Trennung ist problemlos durch Gelchromatographie an Sephadex G-15 möglich, wobei **11** (gelb) trotz der höheren Molmasse erst im Anschluß an **10** (gelborange) eluiert wird. **11** reagiert mit einem TPPTS-Überschuß annähernd quantitativ zu **10**. **11** ergibt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei δ 48.2 ppm ($^1J(\text{Rh},\text{P})$ 180 Hz) und im IR-Spektrum (KBr) eine intensive Carbonyl-Bande bei 1986 cm^{-1} . Für das Triphenylphosphan-Analogon wird die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung zu 1983 cm^{-1} (CHCl_3) angegeben [26]. In beiden Komplexen sind die terminalen CO-Gruppen also in *trans*-Stellung zueinander, denn das *cis*-Isomer würde zwei infrarotaktive CO-Valenzschwingungen ergeben [27].

(6) Iridium-Komplexe

(a) *Chloro-Komplexe*. Wasserlösliche Iridium-Komplexe sulfonierter Triphenylphosphan-Liganden waren bisher unbekannt. Setzt man eine Suspension des polymeren Iridiumcarbonylchlorids **II** in Toluol mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung um, so stellt sich schnell eine Orangefärbung der wäßrigen Phase ein. Wenn die CO-Entwicklung beendet ist, isoliert man nach gelchromatographischer Reinigung eine gelborange Verbindung **12**. Sie weist ein Cl/Ir/P-Verhältnis 1/1/3 auf, entspricht also dem erwarteten "Vaska-analogen" Komplex der Formel $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht. **12** ergibt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei δ –2.8 ppm. Diese Hochfeldverschiebung ist für TPPTS-Komplexe ungewöhnlich, weil vielmehr positive δ -Werte typisch sind. Die Tatsache, daß nur ein Signal auftritt, spricht für die chemische Äquivalenz der drei TPPTS-Liganden. Eine trigonale Bipyramide mit den drei äquatorialen TPPTS-Liganden und *trans*-Anordnung von CO und Cl (jeweils axial) ist anzunehmen. Dieser Strukturtyp wird in den meisten fünffach koordinierten d^8 -Komplexen gefunden [28], auch für den Hydroformylierungskatalysator $\text{Rh}(\text{CO})\text{H}(\text{TPP})_3$ [29].

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt überraschend zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2005, 1963\text{ cm}^{-1}$) mittlerer Intensität. Dies kann nur so erklärt werden, daß im Festkörper zwei

Isomere vorliegen: eine Struktur mit drei äquatorialen TPPTS-Liganden (s.o.) und eine Struktur, in der der CO-Ligand äquatorial und dafür ein TPPTS-Ligand axial angeordnet ist. Falls dies zutrifft, würden sich die Isomere in Lösung bei 5 °C rasch auf der NMR-Zeitskala ineinander umwandeln. Tiefere Temperaturen sind für die NMR-Messungen aus Löslichkeitsgründen nicht erreichbar. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man ein Quartett für die CO-Gruppe (δ 185.0 ppm, $^2J(\text{P,C})$ 12 Hz).

(b) *Hydrido-Komplexe*. Für die Synthese von wasserlöslichen Hydrido-Komplexen des Iridiums wurden zunächst erfolglos Salze wie $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ erprobt. Bessere Ergebnisse erhielten wir bei Verwendung von **12** (Chlorid/Hydrid-Austausch). Tropft man eine wäßrige Natriumborant-Lösung zu einer Lösung von **12** in Wasser, so färbt sich die anfangs orangegelbe Lösung rasch hellgelb. Nach den $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ist **13** zwar entstanden, allerdings neben einigen nicht identifizierbaren Nebenprodukten. Gelchromatographische Reinigungsversuche schlugen fehl, da sich der Komplex schon bei 0 °C an den gängigen Trägermaterialien zersetzt. Erfolgreich gestaltete sich schließlich der Phosphan-Austausch im Zweiphasensystem: Versetzt man eine Lösung von **1m** in Toluol mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung, so befindet sich nach 5-tägigem Rückflußkochen des Zweiphasensystems der Iridium-Komplex **13** in 89% Ausbeute in der wäßrigen Phase. Um den Komplex analysenrein zu bekommen, erscheint es angeraten, TPPTS in einem geringfügigen Unterschub einzusetzen, um die Notwendigkeit der gelchromatographisch hier schwierigen Abtrennung von TPPTS zu umgehen. Nicht umgesetztes **1m** bleibt in der organischen Phase und kann durch Phasentrennung entfernt werden.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ergibt **13** nur ein Signal (δ 19.0 ppm), d.h. die drei TPPTS-Liganden sind äquivalent. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man neben den aromatischen Protonen ein Hochfeld-Quartett bei δ -10.69 ppm für das Metallhydrid ($^1J(\text{P,H})$ 20.8 Hz), in guter Übereinstimmung mit dem nichtsulfoinierten Analogon $\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{TPP})_3$ (**13'**): δ -10.3 ppm, $^2J(\text{P,H})$ 21.3 Hz [30]. Die $\nu(\text{IrH})$ -Schwingung findet sich im IR-Spektrum bei 2128 cm^{-1} , die Carbonyl-Schwingung bei 1927 cm^{-1} . Sie liegen damit etwas höherfrequent als beim nichtsulfoinierten Komplex **13'**: $\nu(\text{IrH})$ 2120, $\nu(\text{CO}) = 1918\text{ cm}^{-1}$ (KBr). Der Unterschied könnte auf den elektronenziehenden Effekt der Sulfoinatgruppen zurückzuführen sein, der die Basizität des Phosphors herabsetzt. Aufgrund der spektroskopischen Daten wird eine trigonal-bipyramidale Struktur vorgeschlagen, in der die drei TPPTS-Liganden äquatorial, der Hydrid- und der Carbonyl-Ligand axial angeordnet sind.

(c) *1,5-Cyclooctadien-Komplex*. Setzt man **1n** mit TPPTS in einem Zweiphasensystem um, so entfärbt sich die organische Phase schlagartig, und ein intensiv roter Komplex wird in die wäßrige Phase extrahiert. Nach gelchromatographischer Reinigung ergibt die Analytik dieser Verbindung **14** überraschend ein P/Cl-Verhältnis 2/1 und weist außerdem auf die vom ^1H -NMR-Spektrum bestätigte Koordination eines COD-Liganden hin. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ergibt nur ein Singulett bei δ 19.0 ppm, beide TPPTS-Liganden sind also äquivalent. Eine tetragonal-pyramidale Struktur mit 1,5-Cyclooctadien und den beiden TPPTS-Liganden in Basalstellung wäre mit den spektroskopischen Daten vereinbar.

Damit hätte lediglich eine symmetrische Spaltung von **1n** stattgefunden. Offensichtlich ist der Cyclooctadien-Ligand sehr fest gebunden. Versuche zur thermischen Abspaltung von COD mit nachfolgender Dimerisierung des $\text{ClIr}(\text{TPPTS})_2$ -Fragments schlugen fehl. Ebenso wenig war es möglich, COD durch einen TPPTS-

Überschuß in siedendem Wasser zu substituieren. Dies überrascht insofern, als 1,5-Cyclooctadien in **1n** durch Triphenylphosphan unter Bildung von $\text{IrCl}(\text{TPP})_3$ ersetzbar ist. Möglicherweise ist die Basizität des sulfonierten Triphenylphosphan-Liganden gerade nicht mehr ausreichend, um COD in **14** zu substituieren. Bei den Komplexen $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}[\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) ist COD-Substitution nur durch Triphenylphosphan ($\text{E} = \text{P}$) möglich, nicht aber durch Triphenylarsan ($\text{E} = \text{As}$) oder Triphenylstiban ($\text{E} = \text{Sb}$). Auch hier wird die geringere Basizität im Vergleich zu Triphenylphosphan für das Scheitern der Reaktion verantwortlich gemacht [31].

Versuche zur Gewinnung des bisher unbekanntes wasserlöslichen Komplexes $\text{IrCl}(\text{TPPTS})_3$ aus $\text{IrCl}(\text{TPP})_3$ via Phosphanaustausch waren erfolglos.

(d) *Nitrosyl-Komplex.* Den neuen Iridium-Komplex **15** synthetisiert man durch reduktiven Ligandenaustausch im Zweiphasensystem aus **1o**; überschüssiges TPPTS wirkt als Reduktionsmittel (vgl. **1j** \rightarrow **9**). Das entstehende Phosphanoxid TPPOTS sowie überschüssiges TPPTS sind durch Gelchromatographie an Sephadex G-25 oder Fractogel TSK HW-40 F abtrennbar. **15** fällt als braunes Pulver an. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Singulett, δ 16.7 ppm) schließt eine quadratisch-planare Struktur aus, die aufgrund zweier unterschiedlicher Phosphoratome (*cis*- und *trans*-ständig zur NO-Gruppe) zwei Phosphor-Resonanzen ergeben müßte. Wie beim Komplex $\text{Ir}(\text{NO})(\text{TPP})_3$ (Röntgenstrukturanalyse [32]) dürfte hier eine tetraedrische Struktur mit einer linearen Ir–N–O-Einheit vorliegen.

(7) Nickel-Komplexe

Der Carbonylnickel-Komplex **16** entsteht bei Raumtemperatur aus **1p** und TPPTS im Zweiphasensystem. Weitere CO-Substitution durch einen TPPTS-Überschuß ist nicht mehr möglich, auch nicht beim Rückflußkochen. Dieser Befund ist keineswegs überraschend, denn auch Triphenylphosphan ersetzt im Tetracarbonylnickel nur zwei CO-Liganden [33]. Beim Versuch, durch entsprechende Stöchiometrie die zu $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{TPP})$ analoge wasserlösliche Komplex-Verbindung mit einem TPPTS-Liganden herzustellen, entsteht wiederum nur **16**. Dieses Reaktionsverhalten kann dadurch erklärt werden, daß an der Phasengrenzfläche, wo der Ligandenaustausch stattfindet, immer ein lokaler TPPTS-Überschuß vorliegt.

Auch durch Carbonylierung von $\text{Ni}(\text{TPPTS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**17**) ist **16** zugänglich: Leitet man CO durch eine wäßrige Lösung von **17**, so findet eine schnelle Gelbfärbung der tiefrotbraunen Lösung statt. Die Geschwindigkeit der Reaktion beruht auf der Dissoziation von **17** in wäßriger Lösung ($\rightarrow \text{TPPTS} + \text{Ni}(\text{TPPTS})_2$). Das beim Ligandenaustausch freigesetzte TPPTS läßt sich durch Gelchromatographie an Sephadex G-15 leicht abtrennen.

Ein Phosphan-Austausch ist zur Darstellung von **16** nicht möglich. Der Komplex $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{TPP})_2$ (**16'**) läßt sich selbst bei mehrtägigem Kochen in Toluol/Wasser nicht als Derivat **16** in die wäßrige Phase extrahieren.

Erwartungsgemäß zeigt **16** im ^{31}P -NMR-Spektrum nur eine Resonanzlinie (δ 34.9 ppm), die unwesentlich vom Phosphor-Signal von **16'** abweicht (32.7 ppm [34]). Im IR-Spektrum (KBr) sind für die CO-Liganden zwei starke Banden bei 1944 und 2008 cm^{-1} vorhanden, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit **16'**: 1941 und 2000 (Toluol) [33]; 1955 und 2000 cm^{-1} (Nujol) [35].

Wiederholt findet ein wasserlöslicher Komplex der Zusammensetzung " $\text{Ni}(\text{TPPTS})_4$ " in der Literatur Erwähnung [2,6]. Angeblich entsteht er durch Umsetzung von Bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)nickel mit vier Moläquivalenten TPPTS. Die Autoren

waren allerdings nicht in der Lage, die Verbindung analysenrein herzustellen*. Versucht man die Synthese von "Ni(TPPTS)₄" nach den Angaben von Kuntz et al. durch Umsetzung von **1q** oder **1r** mit TPPTS, so wird in beiden Fällen der rotbraune Komplex **17** in die wäßrige Phase extrahiert. Seine Elementaranalyse ergibt nach gelchromatographischer Aufarbeitung bei 0 °C ein Ni/P-Verhältnis 1/3. Der beschriebene Komplex "Ni(TPPTS)₄" kann also nicht bestätigt werden [2,6]. Die Liganden von Ni[P(OC₆H₅)₃]₄ lassen sich nicht durch TPPTS substituieren. Jedoch ist **17** auch durch direkte Synthese zugänglich, nämlich durch Reduktion von Nickel(II)-Salzen in Gegenwart von TPPTS; als Reduktionsmittel wird typischerweise Na[BH₄] eingesetzt (vgl. Exp. Teil).

Die gelchromatographische Reinigung von **17** gestaltet sich etwas problematisch, da sich die Verbindung bei Raumtemperatur an den gängigen Trägermaterialien zersetzt. Arbeitet man bei 0 °C, so findet immer noch eine teilweise Zersetzung statt, erkennbar an einer grünen Zone, die sich im Verlaufe der Chromatographie ausbildet und als erste eluiert wird. Aus einer breiten nachfolgenden, rotbraunen Zone wird schließlich analysenreines **17** isoliert. Das grüne "Zersetzungsprodukt" dürfte aufgrund der Phosphor-Resonanz (δ -6.7 ppm) ein Nickel/Natrium-Salz des sulfonierten freien Liganden sein. Die wäßrigen Lösungen von Ni(TPPTS)₃ · 9H₂O (**17**) sind sehr luftempfindlich. Luftzutritt verursacht schnelle Entfärbung der rotbraunen Lösungen unter Bildung von TPPOTS.

17 weist bei -30 °C (in C₂H₅OH/D₂O) eine ³¹P-NMR-Verschiebung von δ 22.7 ppm (s) auf und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem nichtsulfonylierten Analogkomplex Ni(TPP)₃ (δ 23.0 ppm [36]). Beim Erwärmen stellt man für **17** eine Hochfeldverschiebung der ³¹P-Resonanz (δ 20.8 ppm; 25 °C) und eine Signalverbreiterung fest; die Halbwertsbreite beträgt dabei 470 Hz. Dieses Phänomen ist mit einem Dissoziationsgleichgewicht Ni(TPPTS)₃ ⇌ Ni(TPPTS)₂ + TPPTS kompatibel. Bei -30 °C scheint dieses Gleichgewicht nahezu vollständig auf der linken Seite zu liegen. Versetzt man eine wäßrige Ni(TPPTS)₃-Lösung mit drei Äquivalenten TPPTS, so findet man bereits bei 5 °C ein so schneller Ligandaustausch statt, daß im ³¹P-NMR-Spektrum die Signale für **17** und freies TPPTS nicht mehr zu erkennen sind. Dafür erhält man ein Signal bei δ 4.6 ppm mit einer Halbwertsbreite von 1030 Hz. Wiederum bei -30 °C laufen die Ligandaustauschprozesse so langsam ab, daß die beiden Phosphor-Resonanzen für **17** (δ 22.7 ppm) und freies TPPTS (δ -5.7 ppm) auftreten. Diese Austauschprozesse sind reversibel. Die 14e-Spezies Ni(TPPTS)₂ erklärt die an **17** sehr rasch verlaufenden Substitutionsreaktionen (z.B. **17** → **16**).

(8) Palladium-Komplexe

Nachdem festgestellt worden war, daß ein Nickelatom maximal drei TPPTS-Liganden koordiniert, stellte sich die Frage nach dem Elementhomologen Palladium. Bei Ni(TPP)₄ **1r** wird aufgrund des relativ kleinen Atomradius von Nickel eine Kristallstruktur diskutiert, bei der nur drei Phosphan-Liganden metallgebunden sind, während der vierte Phosphan-Ligand in das von Ni(TPP)₃-Einheiten aufgebaute

* Als Beweis für die Zusammensetzung dieser Verbindung wird eine Elementaranalyse des Rohprodukts angeführt. Sie ergab ein Ni/P-Verhältnis von 1/4, was nicht verwundert, da Nickel und Phosphor auch im Verhältnis 1/4 eingesetzt worden waren, eine Produktreinigung aber nicht erfolgte [2,6].

Kristallgitter eingelagert ist: $\text{Ni}(\text{TPP})_3 \cdot \text{TPP}$ [36,37]. Im Komplex von $\text{Pd}(\text{TPP})_4$ liegt hingegen eine echte Vierfachkoordination vor.

Versetzt man eine Lösung von **1t** in Toluol mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung (Überschuß), so wird die Palladium-Verbindung **18** in die wäßrige Phase extrahiert. Nach gelchromatographischer Reinigung wird wie schon im Falle des Nickel-Komplexes ein Metall/Phosphor-Verhältnis von 1/3 gefunden. Die übrigen Elementaranalysen sind ebenfalls mit der Formel $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ im Einklang. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (δ 22.6 ppm [s]) entspricht exakt jenem von $\text{Pd}(\text{TPP})_3$: δ 22.6 ppm [38]. Eine ähnliche chemische Verschiebung wird für $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)_3]_3$ angegeben: δ 23.0 ppm [36], bei $\text{Pd}(\text{TPP})_4$ (**1t**) ist die ^{31}P -NMR-Resonanz bei δ 18.4 ppm [38]. Für alle Komplexe PdL_3 ist eine trigonal-planare Geometrie anzunehmen; für Einkristalle von $\text{Pt}(\text{TPP})_3$ ist sie gesichert [39].

18 ist auch in direkter Synthese durch Reduktion von Tetrachloropalladat (**1u**) in Gegenwart von TPPTS zugänglich. Reduziert man mit Natriumboratan, so sind die Ausbeuten (> 80%) deutlich besser als beim Ligandenaustausch im Zweiphasensystem.

18 ist ein hellbraunes, im festen Zustand einigermaßen temperatur- und luftbeständiges Pulver. Lösungen zersetzen sich allerdings bei Luftzutritt unter Schwarzfärbung und Metallabscheidung. Eine Dissoziation gemäß $\text{18} \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{TPPTS})_2 + \text{TPPTS}$ ist nicht nachweisbar. Das ^{31}P -NMR-Signal ist bei 5°C ein scharfes Singulett, und auch bei 25°C erfolgt keine Signalverbreiterung, auch nicht in Gegenwart von freiem TPPTS. Der vierfach koordinierte Komplex $\text{Pd}(\text{TPPTS})_4$ ist also nicht beständig.

(9) Platin-Komplexe

Setzt man **1v** in Toluol mit TPPTS um, so läßt sich eine orangegelbe Verbindung **19** in die wäßrige Phase extrahieren. Nach mehrmaliger gelchromatographischer Reinigung weist die Elementaranalyse ein Pt/P-Verhältnis 1/4 aus. Auch die anderen Analysenwerte belegen die Formel $\text{Pt}(\text{TPPTS})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Exp. Teil). Den ^{31}P -NMR-Spektren zufolge handelt es sich dennoch nicht um den zu $\text{Pt}(\text{TPP})_4$ strukturanalogen TPPTS-Komplex. Die nichtsulfonylierte Spezies ergibt ein einfaches Spektrum mit einem Signal bei δ 14.1 ppm mit den beiden zugehörigen Platin-Satelliten ($^1J(\text{Pt},\text{P})$ 3672 Hz). Das komplexere ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** weist zwei Sorten von Phosphorkernen aus.

Das IR-Spektrum erlaubt keine Aussage über Zahl und Art der Platin-Phosphor-Bindungen. Dieselbe Platin-Verbindung **19** erhält man bei Umsetzung von **1w** mit TPPTS in Wasser/Ethanol. Anhand dieser Darstellungsvariante läßt sich ausschließen, daß statt TPPTS noch ein TPP-Ligand vorhanden ist, was das Kopplungsmuster hätte erklären können. Auch aus dem Peroxo-Komplex $\text{Pt}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{TPP})_2$, versetzt mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung, läßt sich **19** gewinnen. Bei dieser Reaktion fungiert überschüssiges TPPTS als Reduktionsmittel (TPPOTS-Nachweis durch ^{31}P -NMR).

Die vier TPPTS-Liganden sind chemisch nicht äquivalent. Man beobachtet zwei ^{31}P -Signalsätze, die zwei unterschiedlichen Sorten von Phosphorkernen entsprechen müssen. Zwei Erklärungen bieten sich an:

(1) $\text{Pt}(\text{TPPTS})_4$ liegt in einer trigonal verzerrten Tetraederstruktur vor. Das ^{31}P -Dublett bei δ 22.2 ppm ($^1J(\text{Pt},\text{P})$ 2853 Hz) ließe sich den drei äquivalenten TPPTS-Gruppen zuordnen, das Multipllett bei δ 24.1 ppm ($^1J(\text{Pt},\text{P})$ 2210 Hz,

schlecht aufgelöstes Quartett) dem vierten TPPTS-Liganden. Die Kopplungskonstante ($^2J(\text{P},\text{P})$ 20 Hz) liegt im Bereich, der für Kopplungen über zwei Bindungen typisch ist. Die Symmetrieeinbidrigung könnte sterisch bedingt sein und durch die Abstoßung der (hydratisierten) Sulfonatgruppen bewirkt werden.

(2) Metallkoordination einer Sulfonatgruppe zusätzlich zur TPPTS-Komplexierung. Einer der vier TPPTS-Liganden würde dann als (zweizähliger) Chelat-Ligand fungieren. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die magnetische Nichtäquivalenz der Phosphorkerne selbst bei 90 °C noch Bestand hat. Eine endgültige Strukturaufklärung bleibt einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten.

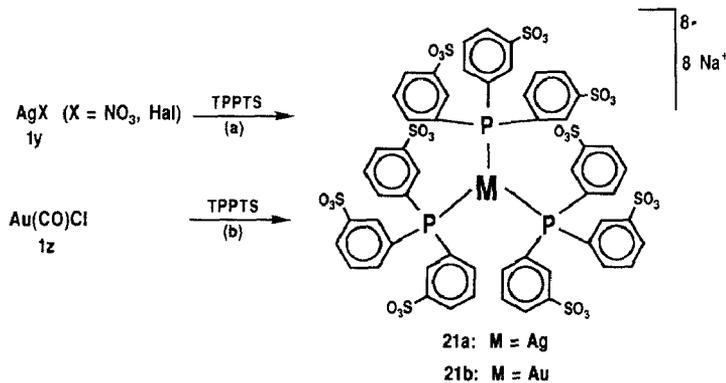
Neben **19** tritt bei allen drei Synthese-Varianten noch ein weiterer Komplex auf, für den ein ^{31}P -NMR-Triplett bei δ 49.8 ppm mit $^1J(\text{Pt},\text{P})$ 4459 Hz charakteristisch ist. Diese Signallage ist in hinreichend guter Übereinstimmung mit der ^{31}P -Resonanz von $\text{Pt}(\text{TPP})_3$; δ 55 ppm [t], $^1J(\text{Pt},\text{P})$ 4370 Hz (– 50 °C, Toluol [36]). Man muß deshalb davon ausgehen, daß es sich hier um hydratisiertes $\text{Pt}(\text{TPPTS})_3$ handelt. Es gelang jedoch nicht, diese Spezies zu isolieren, denn sie zersetzt sich beim Versuch einer gelchromatographischen Reinigung an Sephadex G-25 und Fractogel TSK HW-40F.

Da Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) vielfältig katalytisch verwendbar ist, z.B. als Katalysator für Olefin-Isomerisierungen [40] sowie für Hydroformylierungen [41] und Hydrosilylierungen von Alkenen [42], sollte versucht werden, die entsprechende wasserlösliche Verbindung $\text{PtCl}_2(\text{TPPTS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**20**) zu synthetisieren. Setzt man **1w** mit TPPTS im Molverhältnis 1/2 um, so entsteht nahezu quantitativ das *cis*-konfigurierte Isomer **20a** der gewünschten Komplexverbindung. Das bei der Reaktion entstehende Kaliumchlorid kann nicht abgetrennt werden, weil sich **20a** an den Trägermaterialien zersetzt (Sephadex G-15, Sephadex G-25, Fractogel TSK HW-40 F). Arbeitet man bei 0 °C, läßt sich **20a** zwar unzersetzt chromatographieren, doch gelingt die Abtrennung von KCl wegen des temperaturbedingt schlechteren Trennvermögens nicht. Allerdings ist die Identifizierung von **20a** aufgrund des Vergleichs der ^{31}P -NMR-Daten zweifelsfrei (δ (ppm), J (Hz)): *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{TPPTS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**20a**), $\delta(\text{P})$ 13.9 (t), $^1J(\text{Pt},\text{P})$ 3727; *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{TPP})_2$ [43], $\delta(\text{P})$ 13.9 (t), $^1J(\text{Pt},\text{P})$ 3678. Dagegen: *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{TPPTS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**20b**), 21.7 (t), 2597; *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{TPP})_2$ [44] 18.4 (t), 2595.

Das *trans*-Isomer **20b** erhält man durch Umsetzung von Zeise-Salz **1x** mit TPPTS, jedoch entsteht auch das *cis*-Isomer **20a** (*cis/trans* 2/1; Gesamtausbeute 98%). Beim Versuch einer chromatographischen Trennung der *cis*- und *trans*-Isomeren an Sephadex G-15 wandelt sich **20b** schon bei 0 °C vollständig in das *cis*-Isomer **20a** um.

(10) Silber- und Gold-Komplexe

(a) Silber. Versetzt man Silbersalze **1y** wie AgNO_3 oder AgCl mit einem Überschuß TPPTS in Wasser, so entsteht ausweislich der ^{31}P -NMR-Spektren das gleiche Produkt **21a**. Dies erscheint insofern überraschend, als üblicherweise chemische Verschiebung und Ag–P-Kopplungskonstanten vom Anion beeinflußt werden [45,46]. Nach gelchromatographischer Reinigung weist das stickstoff- und chlorfreie Produkt die Summenformel $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{AgNa}_8\text{O}_{35}\text{P}_3\text{S}_9$ auf. Die Produktselektivität ist beachtlich (92 bzw. 89% Ausbeute!). Die Reaktionen verlaufen bereits bei Raumtemperatur; unlösliche Silbersalze (X = Cl, Br, I) gehen dabei unter



Schema 3

Bildung des vorzüglich wasserlöslichen, etwas lichtempfindlichen Silberphosphan-Komplexes **21a** in Lösung.

Trotz eines TPPTS-Überschusses wurde kein Tetrakis(phosphan)-Komplex der Formel $[\text{Ag}(\text{TPPTS})_4]^+$ erhalten, wie er für Triphenylphosphan bekannt ist [45]. Den Grund hierfür sehen wir in der Akkumulation negativer Ladungsdichte infolge der räumlichen Nähe dreier TPPTS-Liganden.

Die Größe der Ag-P-Kopplung hängt in Phosphan-Komplexen vom Hybridisierungszustand des Silber(I)-Kations ab. Mit zunehmender Ligandenzahl in $[\text{AgL}_x]^+$ ($\text{L} = \text{PR}_3$, $x = 1-4$) sinkt die Kopplungskonstante gemäß dem abnehmenden *s*-Charakter der Ag-P-Bindung. Die Daten des neuen Komplexes **21a** ($^1J(\text{P}, ^{109}\text{Ag})$ 358 Hz; $^1J(\text{P}, ^{107}\text{Ag})$ 314 Hz) sind charakteristisch für sp^2 -hybridisiertes Silber(I)-Ion [45]. Für sp^3 -hybridisierte Silberphosphan-Komplexe liegen die Kopplungskonstanten nämlich in der Größenordnung 220–250 Hz. So kann für **21a** eine zusätzliche kovalente Bindung einer Sulfonatgruppe an das Silber(I)-Ion ausgeschlossen werden (δ 8.9 ppm (dd)). Der Quotient $^1J(\text{P}, ^{109}\text{Ag})/^1J(\text{P}, ^{107}\text{Ag})$ ist mit 1.140 in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert (1.149, Verhältnis der magnetischen Momente $^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$) [46]. Demzufolge liegt unter Berücksichtigung der Elementaranalyse ein Silberkomplex mit acht statt neun Kationen als Octahydrat vor (Schema 3).

Wenn man Silbernitrat mit zwei Äquivalenten TPPTS umsetzt, entsteht neben **21a** ein weiterer Silber-Komplex (^{31}P -NMR), der aufgrund der chemischen Verschiebung (δ 10.1 ppm) und insbesondere der Kopplungskonstanten ($^1J(\text{P}, ^{109}\text{Ag})$ 520 Hz, $^1J(\text{P}, ^{107}\text{Ag})$ 451 Hz) ein sp -hybridisiertes Ag^1 -Zentralion mit zwei Phosphan-Liganden aufweisen muß. Da **21a** und **22** gelchromatographisch nicht zu trennen waren, bleibt die Konstitution von **22** bis auf weiteres ungeklärt.

(b) *Gold.* Für Gold-Verbindungen gibt es wenige katalytische Anwendungen. Wichtiger sind Gold-Komplexe in der Medizin, insbesondere zur Behandlung von rheumatischen Gelenkerkrankungen [47]. Die Wirksamkeit der bekannten Präparate ist jedoch noch nicht optimal. Da die Pharmaka in den wäßrigen Körperflüssigkeiten löslich sein müssen, werden oft galenische Hilfsstoffe zugesetzt, um besseres Löslichkeitsverhalten zu erzeugen. Da bei wasserlöslichen Goldverbindungen dieses Problem wegfällt, ist hier ein mögliches Anwendungsgebiet, abgesehen von einer vielleicht besseren Wirksamkeit. Bei Dosierung und Applikation der Medikamente könnten sich ebenfalls Vorteile ergeben.

Das äußerst substitutionslabile Carbonylchlorogold (**1z**) läßt sich leicht in den leichter handhabbaren Komplex $\text{ClAu}(\text{TPP})$ überführen [48]. Versetzt man hingegen eine Lösung von **1z** in Toluol mit einer wäßrigen TPPTS-Lösung, so kann man aus der wäßrigen Phase ein blaßgelbes Produkt **21b** isolieren, dessen Elementaranalyse ein Au/P-Verhältnis 1/3 aufweist. Außerdem ist die Verbindung chlorfrei. Somit muß wie bei dem Silber-Komplex **21a** eine (natriumfreie) Sulfonatgruppe eines TPPTS-Liganden als Anion wirken (Schema 3). Für die neue wasserlösliche Gold-Verbindung **21b** schlagen wir eine zu **21a** analoge Struktur vor [49]. Trigonal-planare Kationen $[\text{Au}(\text{PR}_3)_3]^+$ sind strukturanalytisch erfaßt [50].

Schlußfolgerungen

Metallkomplexe des sulfonierten Triphenylphosphans (TPPTS) sind jetzt allgemein zugänglich. Gelchromatographische Produktauftrennung und -reinigung haben dieser insbesondere für katalytische Zwecke in Betracht kommenden Stoffklasse zum Durchbruch verholfen. Die so erreichte Aussagekraft analytischer Charakterisierungsmethoden (Elementaranalyse, ^{31}P - und Heterokern-NMR-Spektroskopie) verleiht auch Katalyseergebnissen, die mit diesen Komplexverbindungen erzielt werden, ein höheres Maß an Verbindlichkeit. Im besonderen können jetzt erstmals Untersuchungen mit analysenreinen TPPTS-Komplexen durchgeführt werden. Folgende Beobachtungen bedürfen einer Hervorhebung:

(1) Während viele einfache TPPTS-Metallkomplexe formelanalogue mit bekannten TPP-Komplexen sind, so ist bei unseren Arbeiten eine Tendenz zu niedrigeren Koordinationszahlen deutlich geworden. Die Unterschiede im Komplexbildungsverhalten von TPP und TPPTS sind nicht groß, reichen aber doch aus, um unterschiedliche Stöchiometrien wie $\text{Ni}(\text{TPP})_4$ und $\text{Ni}(\text{TPPTS})_3$ nach sich zu ziehen. Wir sind der Auffassung, daß bei den "homoleptischen" Komplexen $\text{M}(\text{TPPTS})_x$ die starke Akkumulation negativer Ladung ($3e$, d.h. $9e$ bei drei TPPTS-Liganden) hohe Koordinationszahlen verhindert. Hierfür und für den durch Na^+ -Abspaltung möglichen Ausgleich positiver Metall-Ladung sind die Verbindungspaare $[\text{Ag}(\text{TPP})_4]^+$ (KZ 4) und $\text{Ag}(\text{TPPTS})_2(\text{TPPTS}^*)$ (KZ 3) gute Beispiele. Selbst für $\text{Pt}(\text{TPPTS})_4$, den einzigen bisher bekannten Komplex mit $x = 4$, deuten die Spektren auf Strukturkomplifikationen hin, die einer Symmetrierniedrigung entsprechen. Diesbezüglich eine Ausnahme, ist der Vaska-analoge Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$ nicht zugänglich (KZ 4), stattdessen nur der offensichtlich dissoziationsstabile Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ (KZ 5).

(2) Der im Prinzip ambidente Ligand TPPTS ist bevorzugt *P*-koordiniert. Zumindest bei den hier untersuchten niedrigen Metall-Oxidationsstufen ist die *O*-Komplexierung die Ausnahme.

(3) Pro Natrium-Ion enthalten alle analysenrein isolierten Komplexe ein Wassermolekül.

(4) Wie die Synthesen der Komplexverbindungen **9** und **15** zeigen, wirkt das System TPPTS/ H_2O stärker reduzierend als TPP in organischen Lösungsmitteln.

Über Katalyseergebnisse berichtet eine nachfolgende Arbeit dieser Reihe [51].

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik. Alle Arbeiten wurden in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas kamen über einen Kupferkatalysator der Fa. BASF,

Phosphorpentoxid (Granusic B) sowie Molekularsieb 4Å nachgereinigter Stickstoff oder Argon zum Einsatz (Schlenk-Technik). Die Trocknung aller Metallkomplexe erfolgte im Ölpumpenvakuum bei 25°C. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen. Sofern nicht anders vermerkt, sind alle neuen Komplexverbindungen bei -30°C unter Licht- und Luftausschluß monatelang haltbar. "Vakuum" bedeutet in den Arbeitsvorschriften "Ölpumpenvakuum".

Gelchromatographie. Die Trennung von Produktgemischen erfolgte durch Gelchromatographie nach dem von Kulpe eingeführten Verfahren [1,4] über Sephadex G-15 (LKB Pharmacia, Art. -Nr. 17-0020-01), Sephadex G-25 (LKB Pharmacia, Art. -Nr. 17-0032-01) oder Fractogel TSK HW-40 F (Merck, Art. -Nr. 14982) bei Raumtemperatur, sofern nicht anders vermerkt. Die Chromatographiesäulen hatten einen Innendurchmesser von 24 mm und Längen zwischen 80 und 120 cm. Die Säulen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre mit der entgasten und einen Tag in stickstoffgesättigtem, destilliertem Wasser gequollenen Gelmasse gefüllt. Das Sedimentieren der Gelmasse wurde durch konstantes Absaugen des Wassers kontrolliert (2 ml/min). Die Qualität der Gelpackung wurde durch Aufgabe von "Blue Dextran 2000" beurteilt, das bei einer homogenen Gelpackung ohne nennenswerte Bandenverbreiterung mit der Lösungsmittelfront läuft. Die Lösungsmittelaufgabe erfolgte mit einer Pumpe des Typs "Minipuls 3" der Fa. Abimed. Als Detektor wurde ein UV/VIS-Filterphotometer der Fa. Knauer verwendet, ausgerüstet mit einer Deuteriumlampe und einer präparativen Durchflußzelle mit 0.4 mm Schichttiefe. Zum Aufzeichnen der Signale diente ein Kompensations-Linienschreiber der Fa. Knauer.

Spektren. IR: Beckmann-Infrarot-Gitterspektrometer 4200; FT-Infrarot-Spektrometer 5DX, Nicolet; sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, s: schwach, Sch: Schulter, br: breite Bandenform. NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL-JMN-GX 270 oder -GX 400; Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten in Hz. Das Restsignal der deuterierten Lösungsmittel wurde bei den ¹H-NMR-Spektren als interner Standard verwendet. Bei der Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren wurde H₃PO₄ (δ 0 ppm) als externer Standard verwendet. Die Meßfrequenzen betragen 109.3 und 161.9 MHz.

Elementaranalysen. Die Elementbestimmungen (außer Ir und Ru) erfolgten im institutseigenen Mikroanalytischen Laboratorium. Iridium- und Rutheniumgehalte wurden in den Analytischen Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, Gummersbach/Elbach, bestimmt.

Reagenzien und Laborpräparate. Die Qualität handelsüblicher Chemikalien war im allgemeinen ausreichend; sie wurden daher ohne weitere Reinigung eingesetzt. Kommerziell nicht erhältliche bzw. nicht gekaufte Laborpräparate sind mit den angewandten Arbeitsvorschriften nachfolgend aufgelistet: (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃ [55], RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₄ [14], Co₂(C₆H₅C≡CC₆H₅)(CO)₆ [52], Rh(NO)[P(C₆H₅)₃]₃ [30], Rh(NO)Cl₂[P(C₆H₅)₃]₂ [30], [(CO)₂Rh(μ -Cl)]₂ [24], HIr(CO)[P(C₆H₅)₃]₃ [30], [(η^4 -1,5-COD)Ir(μ -Cl)]₂ [53], Ir(NO)Cl₂[P(C₆H₅)₃]₂ [31], Ni[P(C₆H₅)₃]₄ [54], Pd[P(C₆H₅)₃]₄ [56a], Pt[P(C₆H₅)₃]₄ [57], Pt(η^2 -O₂)[P(C₆H₅)₃]₂ [56b], K[Pt(η^2 -C₂H₄)Cl₃]·H₂O [58a], Au(CO)Cl [58b].

Reinigung von TPPTS. TPPTS wird aus einer Rohlösung gewonnen, die bei der Sulfonierung von Triphenylphosphan anfällt (Ref. 59, zit. Lit.). Dabei werden TPPTS, TPPDS, Phosphanoxide und -sulfide im Säuren mit Triisooctylamin als Triisooctylammoniumsalze in eine Toluolphase extrahiert. Von dort können sie

pH-abhängig mit Natronlauge als Natriumsalze getrennt wieder in die wäßrige Phase zurückextrahiert werden.

Arbeitsvorschriften *

(1) *Tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphanoxid* ("TPPOTS"). 0.57 g (1 mmol) TPPTS werden in 10 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man 1 ml 30%iges Wasserstoffperoxid und läßt 3 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man TPPOTS als farbloses Pulver. Ausb. 0.58 g (100%). $^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ 34.4 [s].

(2) *(η^5 -Cyclopentadienyl)dicarbonyl[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]-mangan-Trihydrat (2a) und (η^5 -Cyclopentadienyl)carbonylbis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]mangan-Hexahydrat (2b)*. 1.05 g (5 mmol) **1a** werden in 70 ml THF gelöst. Die gelbe Lösung bestrahlt man in einer Tauchlampen-Bestrahlungsapparatur aus Duranglas (wassergekühlter Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Original Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau) 90 min bei 15°C . Die karminrote Lösung wird sodann zu einer Lösung von 1.42 g (2.5 mmol) TPPTS (zu 8% verunreinigt mit TPPOTS) in 10 ml Wasser gegeben. Man läßt 16 h rühren, wobei sich die organische Phase entfärbt und die wäßrige Phase orange färbt. Nach Trennung der Phasen wäscht man die organische Phase zweimal mit je 15 ml Wasser und die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit je 25 ml n-Pentan. Das Wasser wird anschließend im Vakuum abgezogen. Die beiden im Rückstand enthaltenen Komplexe **2a** und **2b** werden durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 getrennt. Die erste, gelborange Zone enthält den hydratisierten Bis(phosphan)-Komplex **2b**, die zweite, gelbe Zone den hydratisierten Monophosphan-Komplex **2a** neben freiem TPPTS. Die TPPTS-Abtrennung von **2a** erfolgt durch Chromatographie über Fractogel TSK HW-40 F mit einem Wasser/Ethanol-Gemisch 1/2. Der Monophosphan-Komplex wird aus einer langsam wandernden gelben Zone nach TPPTS eluiert. Ausb.: Verb. **2a**: 0.45 g (25% bzgl. TPPTS): gelbes Pulver. Verb. **2b**: 0.21 g (87% bzgl. TPPOTS): orangefarbenes Pulver.

2a: $^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ 95.7 (s). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ 4.36 (s, C_5H_5 , 5H); δ 7.37–8.07 (m, C_6H_4 , 12H). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1929 (sst), 1852 (sst); $\nu(\text{SO})$ 1224 (Sch, sst), 1199 (sst), 1040 (sst). Gef.: C, 37.03; H, 3.11; O, 28.01; P, 3.83; S, 12.18. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{MnNa}_3\text{O}_{14}\text{PS}_3$ (798.5) ber.: C, 37.60; H, 2.90; O, 28.05; P, 3.88; S, 12.05%.

2b: $^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ 94.9 (s). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ 3.97 (s, C_5H_5 , 5H); δ 7.11–7.99 (m, C_6H_4 , 24H). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1828 (st); $\nu(\text{SO})$ 1221 (Sch, sst), 1197 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 36.15; H, 2.68; Mn, 3.85; P, 4.67; S, 14.00. $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{MnNa}_6\text{O}_{25}\text{P}_2\text{S}_6$ (1200.6) ber.: C, 36.22; H, 2.97; Mn, 3.94; P, 4.45; S, 13.81%.

(3) *Die Eisen-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TPPTS})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (3b) und $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TPPTS}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (3a)*. 470 mg (1.3 mmol) **1b** werden mit einer Lösung von 587 mg (1.3 mmol) TPPTS in 50 ml dest. Wasser 30 min unter Rückfluß gekocht. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, die vom ebenfalls entstandenen, grünen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum auf 10 ml eingengt und an Sephadex

* Die TPPTS-Mengen sind auf das wasserfreie Salz berechnet, obwohl die Verbindung als Monohydrat kristallisiert [1].

G-25 chromatographiert (l 120 cm, \varnothing 2.4 cm). Es entwickeln sich fünf Zonen, von denen die ersten beiden aufgefangen werden:

1. Fraktion: $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TPPTS})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**3b**); gelber Feststoff. Ausb. 669 mg (38%). IR (cm^{-1} , KBr): 1885 sst ($\nu(\text{CO})$). ^{31}P NMR (D_2O , 5°C): $\delta(\text{P})$ 74.76. Gef. C, 32.80; H, 2.80; Fe, 3.42; P, 4.09. $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{FeNa}_6\text{O}_{21}\text{P}_2\text{S}_6$ (1383.3) ber.: C, 33.36; H, 2.86; Fe, 4.00; P, 4.50%.

2. Fraktion: $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TPPTS}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3a**); orangefarbener Feststoff. Ausb. 167 mg (16%). IR (cm^{-1} , KBr): 2050 s, 1977 s, 1944 sst ($\nu(\text{CO})$). ^{31}P -NMR (D_2O , 5°C): $\delta(\text{P})$ 84.95. Gef. C, 35.20; H, 2.46; P, 4.40; Fe, 6.90. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{FeNa}_3\text{O}_{16}\text{PS}_3$ (789.5) ber.: C, 35.88; H, 2.27; P, 3.92; Fe, 7.06%. Anmerkung: **3a** und **3b** sind nicht ganz analysenrein, da sie chromatographisch nicht vollständig voneinander trennbar sind.

(4) *Dichlorobis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]ruthenium-Hexahydrat* (**4**). Variante 1. Bei Raumtemperatur gibt man zu 130 mg **1c** unter kräftigem Rühren 1.42 g (2.5 mmol) TPPTS in 15 ml Wasser und erhitzt sodann auf 50°C (Badtemperatur). Bei dieser Temperatur läßt man 24 h reagieren. Anschließend wird von der klaren, braunen Lösung das Wasser im Vakuum abgezogen. Die Reinigung des Rückstandes erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15. Ausb. 0.43 g (61%), dunkelbraunes Pulver.

Variante 2. 120 mg (0.2 mmol) **1d** werden in 20 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man 570 g (1 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser und läßt das entstehende Zweiphasensystem 15 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15. Ausb. 0.16 g (57%).

^{31}P -NMR (D_2O , 5°C): δ 57.0 (s). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$ 1222 (Sch, sst), 1195 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 31.12; H, 2.84; P, 4.21; S, 14.04. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Na}_6\text{O}_{24}\text{P}_2\text{RuS}_6$ (1411.9) ber.: C, 30.56; H, 2.56; P, 4.37; S, 13.58%.

(5) *Dinitrosylbis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]ruthenium-Hexahydrat* (**5**). Variante 1. Eine siedende Lösung von 1.71 g (3 mmol) TPPTS in 25 ml Ethanol und 15 ml Wasser wird mit 130 mg (0.5 mmol) **1c** in 10 ml Ethanol versetzt. Dazu tropft man langsam eine Lösung von 100 mg (2.6 mmol) $\text{Na}[\text{BH}_4]$ in 10 ml Ethanol, bis die Lösung tiefviolett gefärbt ist (etwa $1/3$ der Lösung). Anschließend werden 210 mg (1.0 mmol) Diazald[®], gelöst in 10 ml Ethanol, und die restliche Boranat-Lösung schnell zugegeben. Man läßt noch 10 min unter Rückfluß kochen und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Es fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der über eine Glasfritte abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 gereinigt wird. Aus einer ersten, grauschwarzen Zone isoliert man eine schwarze Substanz (5 mg), deren IR-Spektrum neben $\nu(\text{SO})$ -Schwingungen von TPPTS noch Banden bei 1961 cm^{-1} (s) und 1847 cm^{-1} (m) enthält. Aus einer dicht darauf folgenden roten Zone gewinnt man den gewünschten Ruthenium-Komplex. Ausb. 0.37 g (53%), rotbraunes Pulver.

Variante 2. Zu einer siedenden Lösung von 1.71 g (3 mmol) TPPTS in 20 ml Ethanol und 10 ml Wasser gibt man 130 mg (0.5 mmol) **1c** in 10 ml Ethanol, 2 ml Triethylamin und 210 mg (1.0 mmol) Diazald[®] in 10 ml Ethanol. Nach Zusatz weiterer 3 ml Triethylamin wird das Reaktionsgemisch noch 5 min unter Rückfluß gekocht. Darauf läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert über eine Glasfritte und zieht vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das Rohprodukt

wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 gereinigt. Ausb. 0.43 g (63%).

³¹P-NMR (D₂O, 5 °C): δ 56.0 (s). IR (KBr, cm⁻¹): ν(NO) 1675 (st); ν(SO) 1224 (Sch, sst), 1199 (sst), 1040 (sst). Gef. C, 30.56; H, 2.76; N, 1.78; O, 28.84; P, 4.11; Ru, 6.95. C₃₆H₃₆N₂Na₆O₂₆P₂RuS₆ (1406.0) ber.: C, 30.75; H, 2.58; N, 1.99; O, 29.59; P, 4.41; Ru, 7.19%.

(6) *Carbonyl(hydrido)tris[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]cobalt-Nona-hydrat (6)*: Eine Lösung von 120 mg (0.52 mmol) **1e** in 5 ml Wasser wird mit 1.64 g (3 mmol) TPPTS versetzt und dann auf 0 °C abgekühlt. Nachdem sich alles aufgelöst hat, tropft man innerhalb 1 h eine Lösung von 32 mg (0.9 mmol) Na[BH₄] in 20 ml dest. Wasser zu; gleichzeitig leitet man CO-Gas ein. Die gelbe Lösung wird dann im Vakuum auf ein Viertel des Volumens eingeengt und über 30 cm Sephadex G-15 säulenchromatographiert. Ausb. 856 mg (89%, bzgl. Co); kanariengelbes, kaum luftempfindliches Pulver.

IR (cm⁻¹, KBr): 1953 sst (ν(CoH)); 1904 sst (ν(CO)), 1200 sst (ν(SO)). ¹H-NMR (270 MHz, D₂O, 5 °C): δ 7.32 (m, 27H), δ 7.29 (br, 9H), δ -12.35 (q, ²J(P,H) 45 Hz; 1H). Gef. C, 34.07; H, 2.87; Co, 3.09; P, 4.76. C₅₅H₅₅CoNa₉O₃₇P₃S₃ (1925.0) ber. C, 34.20; H, 2.80; Co, 3.06; P, 4.80%.

(7) *Bis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]hexacarbonyldicobalt-Hexahydrat (7)*. 100 mg (0.3 mmol) **1f** werden in 10 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung gibt man 0.4 g (0.7 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser und läßt 3 h bei Raumtemperatur rühren, wonach sich die organische Phase entfärbt und die wässrige Phase braun gefärbt hat. Nach Trennung der Phasen wäscht man die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit je 5 ml Toluol. Das Wasser wird i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt über Sephadex G-25 säulenchromatographiert. Ausb. 0.37 g (81%); dunkelbraunes Pulver.

³¹P-NMR (D₂O, 5 °C): δ 68.8 [s]. IR (KBr, cm⁻¹): ν(CO) 1954 (sst, br); ν(SO) 1224 (Sch, sst), 1200 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 32.44; H, 2.37; O, 31.25; P, 3.97; S, 12.13. C₄₂H₃₆Co₂Na₆O₃₀P₂S₆ (1530.8) ber.: C, 32.95; H, 2.37; O, 31.35; P, 4.05; S, 12.57%.

(8) *Tetracarbonyl(μ,η²-diphenylacetylen)bis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]dicobalt-Hexahydrat (8)*. Variante 1. 250 mg (0.5 mmol) **1g** werden in 20 ml Ethanol gelöst. Dazu gibt man 0.57 g (1 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser und läßt 15 h unter Rückfluß kochen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt in 10 ml Wasser auf und filtriert über eine Schlenkfritte. Vom Filtrat wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Der schwarzbraune Rückstand wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 gereinigt. Ausb. 0.61 g (74%), schwarzbraunes Pulver.

Variante 2. 150 mg (0.1 mmol) **7** werden in 10 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man 89 mg (0.5 mmol) Diphenylacetylen in 10 ml Ethanol und läßt 24 h unter Rückfluß kochen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 5 ml Wasser aufgenommen und über eine Schlenkfritte filtriert. Vom Filtrat wird das Wasser im Vakuum abgezogen und der Rückstand durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 gereinigt. Ausb. 0.12 g (73%).

³¹P-NMR (D₂O, 5 °C): δ 51.8 (s). IR (KBr, cm⁻¹): ν(CO) 2017 (sst), 1960 (sst); ν(SO) 1220 (Sch, sst), 1195 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 39.55; H, 2.67; O, 27.16; P, 3.68. C₅₄H₄₆Co₂Na₂O₂₈P₂S₆ (1653.1) ber. C, 39.24; H, 2.80; O, 27.10; P, 3.75%.

(9) *Nitrosyltris[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium-Nonahydrat (9)*. Variante 1. 370 mg (0.4 mmol) **1i** werden in 40 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man 2.28 g (4 mmol) TPPTS in 20 ml Wasser und läßt das resultierende Zweiphasensystem 24 h bei Raumtemperatur rühren. Nach dieser Zeit hat sich die organische Phase weitgehend entfärbt. Man trennt die Phasen und wäscht die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen und filtriert. Anschließend dampft man das Wasser im Vakuum ab. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-25 gereinigt. Ausb. 0.58 g (73%), dunkelrote Kristalle.

Variante 2. Zu einer siedenden Lösung von 5.68 g (10 mmol) TPPTS in einem Gemisch aus 40 ml Wasser und 40 ml Ethanol gibt man schnell hintereinander 260 mg (1 mmol) **1h** in 20 ml Ethanol, 400 mg (1.9 mmol) Diazald® in 20 ml Ethanol und 300 mg (7 mmol) NaOH in 10 ml Wasser und 10 ml Ethanol. Darauf läßt man 15 min unter Rückfluß kochen und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Nach vorsichtigem Neutralisieren der alkalischen Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml Ethanol gewaschen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-25. Ausb. 1.51 g (76%).

Variante 3. Zu einer Suspension von 220 mg (0.3 mmol) **1j** in 15 ml Methylenchlorid gibt man 1.14 g (2 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser und läßt das resultierende Dreiphasengemisch 20 h bei Raumtemperatur rühren. Danach ist der Rhodium-Komplex vollständig in Lösung gegangen, und die organische Phase hat sich weitgehend entfärbt. Nach Trennung der Phasen wäscht man die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit je 5 ml Methylenchlorid. Anschließend dampft man das Wasser im Vakuum ab. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-25 gereinigt. Ausb. 0.42 g (70%).

³¹P-NMR (D₂O, 5 °C): δ 48.4 (d, ¹J(Rh,P) 177). IR (KBr, cm⁻¹): ν(SO) 1225 (Sch, sst), 1200 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 32.61; H, 2.68; N, 0.60; P, 4.54; Rh, 5.00; S, 14.23. C₅₄H₅₄Na₉NO₃₇P₃RhS₉ (2000.3) ber.: C, 32.43; H, 2.72; N, 0.70; P, 4.65; Rh, 5.14, S, 14.42%.

(10) *Chloro(carbonyl)bis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium-Hexahydrat (10)*. Variante 1. 100 mg (0.25 mmol) **1k** werden in 10 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man 0.57 g (1.0 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser und läßt das entstehende Zweiphasensystem 15 h bei Raumtemperatur rühren, wonach sich die organische Phase entfärbt hat. Nach erfolgter Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15. Ausb. 0.59 g (84%), gelbes Pulver.

Variante 2. 190 mg (0.12 mmol) **1l** und 342 mg (0.6 mmol) TPPTS werden in 10 ml Wasser gelöst. Man läßt 3 h bei Raumtemperatur rühren und zieht dann das Wasser im Vakuum ab. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 gereinigt. Ausb. 0.31 g (92%).

³¹P-NMR (D₂O, 5 °C): δ 31.3 (d, ¹J(Rh,P) 128) IR (KBr, cm⁻¹): ν(CO) 1980 (sst); ν(SO) 1224 (Sch, sst), 1199 (sst), 1040 (sst). Gef. C, 32.05; H, 2.53; Cl, 2.64; O, 28.26; P, 4.14; Rh, 7.30; S, 13.63. C₃₇H₃₆O₂₅ClNa₆P₂RhS₆ (1411.3) ber.: C, 31.49; H, 2.57; Cl, 2.51; O, 28.34; P, 4.39; Rh, 7.29; S, 13.95%.

(11) *Bis*[(μ -chloro)carbonyl{tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan}rhodium]-Hexahydrat (**11**) und Chloro(carbonyl)bis[tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan]rhodium-Hexahydrat (**10**). Zu einer Lösung von 190 mg (0.5 mmol) **1k** in 10 ml Toluol gibt man 0.57 g (1.0 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser und läßt das entstehende Zweiphasensystem 18 h bei Raumtemperatur rühren. Danach hat sich die organische Phase weitgehend entfärbt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen und über eine Glasfritte filtriert. Vom Filtrat wird anschließend das Wasser im Vakuum abgedampft. Die Reinigung und Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15, wobei zuerst **10** aus einer gelborangen Zone isoliert wird. Aus einer nachfolgenden gelben Zone erhält man **11**. Ausb.: Verb. **11**: 0.33 g (42%), gelbes Pulver; Verb **10**: 0.37 g (26%), gelbes Pulver.

11: $^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ 48.2 (d, $^1J(\text{Rh,P})$ 180). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1986 (sst), $\nu(\text{SO})$ 1224 (Sch, sst), 1197 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 29.90; H, 2.23; P, 3.90; Rh, 13.15; S, 12.08. $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Na}_6\text{O}_{26}\text{P}_2\text{Rh}_6\text{S}_6$ (1577.7) ber.: C, 28.93; H, 2.30; P, 3.93; Rh, 13.05; S, 12.19%. **10**: $^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ 31.3 (d, $^1J(\text{Rh,P})$ 128). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1980 (sst); $\nu(\text{SO})$ 1224 (Sch, sst), 1199 (sst) 1040 (sst).

(12) Carbonyl(chloro)tris[(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan]iridium-Nonahydrat (**12**). 160 mg (0.5 mmol) **1l** werden in 20 ml Toluol suspendiert. Unter Rühren gibt man bei Raumtemperatur 1.14 g (2 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser zu. Bereits nach kurzer Zeit ist eine Gelbfärbung der wäßrigen Phase zu beobachten. Zur Vervollständigung der CO-Substitution läßt man noch 24 h bei Raumtemperatur rühren und trennt dann die Phasen. Die organische Phase wird zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol extrahiert und anschließend filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15. Ausb. 0.60 g (57%) orangegelbes Pulver.

$^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ -2.8 (s). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2005 (m), 1963 (m); $\nu(\text{SO})$ 1226 cm^{-1} (Sch, sst), 1200 (sst), 1038 (sst). Gef. C, 30.04; H, 2.54; Cl, 1.67; Ir, 8.76; O, 28.13; P, 3.99. $\text{C}_{55}\text{H}_{54}\text{ClIrNa}_9\text{O}_{37}\text{P}_3\text{S}_9$ (2123.1) ber.: C, 31.11; H, 2.56; Cl, 1.68; Ir, 9.05; O, 27.88; P, 4.38%.

(13) Carbonyl(hydrido)tris[tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan]iridium-Nonahydrat (**13**). Zu 200 mg (0.2 mmol) **1m**, gelöst in 20 ml Toluol, gibt man 0.29 g (0.5 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser. Das resultierende Zweiphasengemisch läßt man 5 d unter Rückfluß kochen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur trennt man die Phasen und extrahiert die organische Phase mit 10 ml Wasser. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum abgedampft. Ausb. 0.31 g (89% bzgl. TPPTS), gelbes Pulver.

$^{31}\text{P-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ 19.2 (s). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 5°C): δ -10.69 (q, IrH, 1H; $^2J(\text{P,H})$ 20.8); δ 7.08-7.76 (m, C_6H_4 , 12H). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{IrH})$ 2128 (s); $\nu(\text{CO})$ 1927 (m); $\nu(\text{SO})$ 1222 (Sch, sst), 1196 (sst), 1038 (sst). Gef.: C, 31.65; H, 2.53; O, 28.23; P, 4.08. $\text{C}_{55}\text{H}_{55}\text{IrNa}_9\text{O}_{37}\text{P}_3\text{S}_9$ (2088.6) ber.: C, 31.63; H, 2.65; O, 28.34; P, 4.45%.

(14) Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)bis[tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan]iridium-Hexahydrat (**14**). Zu einer Lösung von 130 mg (0.2 mmol) **1n** in 10 ml Toluol gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 0.57 g (1.0 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser.

Die organische Phase entfärbt sich daraufhin spontan. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 15 min rühren. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase mit 5 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abgedampft. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15. Ausb. 0.77 g (97%), rote Kristalle.

^{31}P -NMR (D_2O , 5°C): δ 19.0 (s). ^1H -NMR (D_2O , 5°C): δ 1.89 (br d, 4H, CH_2 ; $^2\text{J}(\text{H,H})$ 7.8); δ 2.33 (br s, 4H; CH_2); δ 4.32 (br s, 4H; CH); δ 7.48–7.96 (m, 24H; C_6H_4). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$ 1223 (Sch, sst), 1199 (sst), 1039 (sst). Gef.: C, 33.56; H, 2.99; Cl, 2.26; O, 23.75; P, 3.63. $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{ClIrNa}_6\text{O}_{24}\text{P}_2\text{S}_6$ (1580.8) ber.: C, 33.43; H, 3.06; Cl, 2.24; O, 24.29; P, 3.92%.

(15) *Nirosyltris[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]iridium-Nonahydrat (15)*. 140 mg (0.17 mmol) **1o** werden in 30 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren gibt man bei Raumtemperatur 0.85 g (1.5 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser zu. Bereits nach kurzer Zeit ist eine Braunfärbung der wäßrigen Phase zu beobachten, während sich die organische Phase entfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 1 h rühren und trennt dann die Phasen. Die organische Phase wird zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Methylenchlorid extrahiert, anschließend wird das Wasser im Vakuum abgedampft. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-25 oder Fractogel TSK HW-40 F gereinigt. Ausb. 0.16 g (45%), braunes Pulver.

^{31}P -NMR (D_2O , 5°C): δ 16.7 (s). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$ 1225 (Sch, sst), 1198 (sst), 1039 (sst). Gef.: C, 29.42; H, 2.55; Cl, 0.0; N, 0.61; O, 27.90; P, 3.90; S, 13.41. $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{IrNNa}_9\text{O}_{37}\text{P}_3\text{S}_9$ (2089.6) ber. C, 31.04; H, 2.60; Cl, 0.0; N, 0.67; O, 28.33; P, 4.45; S, 13.81%.

(16) *Dicarbonylbis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]nickel-Hexahydrat (16)*. Variante 1. 170 mg (1 mmol) **1p** werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 2.84 g (5 mmol) TPPTS, gelöst in 10 ml Wasser, versetzt. Das resultierende Zweiphasengemisch läßt man 18 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen, anschließend wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15. Ausb. 0.83 (61%), gelbes Pulver.

Variante 2. 190 mg (0.1 mmol) **17** werden in 10 ml Wasser gelöst. Durch diese Lösung leitet man bei Raumtemperatur 15 min lang einen CO-Gasstrom, wobei sich die ursprünglich tiefrotbraune Lösung rasch gelb färbt. Anschließend läßt man noch 15 min rühren und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Sephadex G-15 gereinigt. Ausb. 0.11 g (81%).

^{31}P -NMR (D_2O , 5°C): δ 34.9 (s). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2008 (st), 1944 (st); $\nu(\text{SO})$ 1222 (Sch, sst), 1196 (sst), 1040 (sst). Gef. C, 33.52; H, 2.52; Ni, 4.52; P, 4.25. $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Na}_6\text{NiP}_2\text{O}_{26}\text{S}_6$ (1358.6) ber.: C, 33.57; H, 2.67; Ni, 4.32; P, 4.56%.

(17) *Tris[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan]nickel-Nonahydrat (17)*. Variante 1. 100 mg (0.36 mmol) **1q** werden in 10 ml Toluol gelöst. Unter Rühren gibt man 0.83 g TPPTS (1.45 mmol) in 10 ml Wasser zu, wobei sich die wäßrige Phase rasch rotbraun färbt. Zur Vervollständigung der Austauschreaktion rührt man das Zweiphasensystem noch 8 h bei Raumtemperatur. Nach dieser Zeit hat sich die organische Phase entfärbt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit

je 5 ml Toluol extrahiert. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 bei 0°C gereinigt (Glassäule, l 60 cm, d 1 cm, Kühlung mit Kyromat Julabo F 40). Nach einer grünen Zone, bei der es sich um Zersetzungsprodukte handelt, isoliert man 17 aus einer breiten, rotbraunen Zone. Ausb. 0.38 g (55%), rotbraunes Pulver.

Variante 2. 330 mg (0.3 mmol) **Ir** werden in 10 ml Toluol gelöst. Unter Rühren gibt man bei Raumtemp. 0.68 g (1.2 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser zu. Eine schnelle Rotbraunfärbung der wäßrigen Phase ist zu beobachten. Zur Vervollständigung der Austauschreaktion läßt man noch 15 h rühren und trennt dann die Phasen. Die organische Phase wird zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 wie bei Variante 1. Ausb. 0.35 g (61%).

Variante 3. 71 mg (0.3 mmol) **Is** und 0.85 g (1.5 mmol) TPPTS werden in einer Mischung aus 5 ml Wasser und 5 ml Ethanol gelöst. Bei -10°C werden innerhalb 90 min 34 mg (0.9 mmol) $\text{Na}[\text{BH}_4]$, gelöst in 5 ml Wasser und 5 ml Ethanol, zugetropft. Dabei färbt sich Reaktionslösung rot und schließlich rotbraun. Nach Beendigung der Boranat-Zugabe läßt man innerhalb 3 h die Temperatur der Lösung auf Raumtemperatur ansteigen und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 wie bei Variante 1. Ausb. 0.38 g (66%).

^{31}P -NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, -30°C): δ 22.7 (s). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$ 1222 (Sch, sst), 1192 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 33.74; H, 2.87; Ni, 3.49; P, 4.69. $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{Na}_9\text{NiO}_{36}\text{P}_3\text{S}_9$ (1926.1) ber.: C, 33.67; H, 2.83; Ni, 3.05; P, 4.82%.

(18) *Tris[tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan]palladium-Nonahydrat (18)*. Variante 1. Zu einer Lösung von 460 mg (0.4 mmol) **It** in 40 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur 2.27 g (4 mmol) TPPTS in 20 ml Wasser. Die organische Phase entfärbt sich daraufhin schnell. Zur Vervollständigung der Austauschreaktion läßt man noch 1 h rühren und trennt dann die Phasen. Die organische Phase wird zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol extrahiert und filtriert. Anschließend dampft man das Wasser im Vakuum ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Sephadex G-25 gereinigt. Ausb. 0.41 g (52%), braunes Pulver.

Variante 2. Zu einer Lösung von 320 mg (1 mmol) **Iu** in 10 ml Wasser werden bei Raumtemperatur unter Rühren 2.84 g (5 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser gegeben, wobei sich die Reaktionslösung braun färbt. Dann werden innerhalb 30 min 170 mg (4.5 mmol) $\text{Na}[\text{BH}_4]$ in 5 ml Wasser zugetropft. Man läßt noch 90 min rühren und zieht dann von der klaren, gelbbraunen Lösung das Wasser im Vakuum ab. Der Rückstand wird zweimal mit je 5 ml Ethanol gewaschen und anschließend säulenchromatographisch über Sephadex G-25 gereinigt. Ausb. 1.62 g (82%).

^{31}P -NMR (D_2O , 5°C): δ 22.6 (s). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$ 1225 (Sch, sst), 1200 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 32.35; H, 2.70; O, 29.95; P, 4.87; Pd, 5.30. $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{Na}_9\text{O}_{36}\text{P}_3\text{PdS}_9$ (1973.8) ber. C, 32.86; H, 2.76; O, 29.18; P, 4.71; Pd, 5.39%.

(19) *Tetrakis[tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan]platin-Dodekahydrat (19)*. Variante 1. 0.78 g (0.7 mmol) **Iv** werden in 80 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung gibt man unter Rühren 3.18 g (5.6 mmol) TPPTS in 30 ml Wasser. Dabei entfärbt sich die organische Phase schnell. Zur Vervollständigung der Austauschreaktion läßt man 1 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Phasentrennung wird die organische

Phase zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 10 ml Toluol extrahiert und filtriert. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-25 gereinigt. Ausb. 0.75 g (40%), gelboranges Pulver.

Variante 2. 200 mg (0.24 mmol) $\text{Pt}(\eta^2\text{-O}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Man fügt 1.71 g (3 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser hinzu und läßt das resultierende Zweiphasensystem 15 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase mit 10 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit 10 ml Methylenchlorid extrahiert. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Sephadex G-25 gereinigt. Ausb. 0.24 g (37%).

Variante 3. Eine Lösung von 2.84 g (5 mmol) TPPTS in einem Gemisch aus 10 ml Wasser und 20 ml Ethanol wird auf 70 °C (Badtemperatur) erwärmt. Nach Zugabe von 80 mg (2 mmol) NaOH, gelöst in 5 ml Ethanol und 5 ml Wasser, werden innerhalb 1 h insgesamt 0.42 g (1 mmol) **1w**, gelöst in 5 ml Wasser, zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung orangegelb. Man läßt noch 2 h rühren und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-25 gereinigt. Ausb. 1.21 g (45%).

^{31}P -NMR (D_2O , 5 °C): δ 22.2 (dt, $^2J(\text{P},\text{P})$ 20, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2853$); δ 24.1 (m; $^1J(\text{Pt},\text{P})$ 2210). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$ 1226 (Sch, sst), 1201 (sst), 1039 (sst). Gef. C, 32.21; H, 2.58; O, 27.62; P, 4.61; Pt, 7.03; S, 14.86. $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{Na}_{12}\text{O}_{48}\text{P}_4\text{PtS}_{12}$ (2684.9) ber.: C, 32.21; H, 2.70; O, 28.60; P, 4.61; Pt, 7.27; S, 14.33%.

(20) *cis*-Dichlorobis[tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan]platin-Hexahydrat (**20a**). Eine Lösung von 210 mg (0.5 mmol) **1w** in 5 ml Wasser wird bei Raumtemperatur langsam zu 0.57 g (1 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser getropft, so dass immer Entfärbung der Platinatlösung eintritt. Man läßt dann noch 20 h rühren und zieht anschließend das Wasser im Vakuum ab. Das Produkt enthält noch Kaliumchlorid, das gelchromatographisch an den gängigen Trägermaterialien nicht abgetrennt werden kann. Eine für **20a** korrekte Elementaranalyse kann daher nicht angegeben werden. Ausb. 0.73 g (96%); gelbliches Pulver.

^{31}P -NMR (D_2O , 5 °C): δ 13.9 (t; $^1J(\text{Pt},\text{P})$ 3727). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$ 1226 (Sch, sst), 1201 (sst), 1039 (sst); $\nu(\text{PtCl})$ 313 (s).

(21) *Bis*[tris(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan][di(natrium-*m*-sulfonatophenyl)(*m*-sulfonatophenyl)phosphan]silber-Octahydrat (**21a**). Variante 1. 68 mg (0.4 mmol) AgNO_3 werden in 5 ml Wasser vorgelegt. Dazu gibt man 1.14 g (2 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser und läßt 7 h bei Raumtemperatur rühren, wobei das AgNO_3 vollständig in Lösung geht. Von der nun klaren Lösung wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Der glasige Rückstand wird durch Säulenchromatographie über Sephadex G-15 gereinigt. Ausb. 0.71 g (92%); farbloses, etwas lichtempfindliches Pulver.

Variante 2. Zu 70 mg (0.5 mmol) AgCl gibt man 1.14 g (2 mmol) TPPTS in 15 ml Wasser und läßt 2 d bei Raumtemperatur rühren, wonach das AgCl unter Bildung von **21a** vollständig in Lösung gegangen ist. Von der klaren Lösung wird das Wasser im Vakuum abgezogen. Der glasige Rückstand wird säulenchromatographisch über Sephadex G-15 gereinigt. Ausb. 0.86 g (89%).

^{31}P -NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, -30 °C): δ 8.9 (dd; $^1J(^{107}\text{Ag},\text{P})$ 314; $^1J(^{109}\text{Ag},\text{P})$ 358). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{SO})$ 1224 (Sch, sst), 1198 (sst), 1040 (sst). Gef. C, 33.15; H, 2.76; Ag, 5.70; O, 28.98; P, 4.79; S, 14.89. $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{AgNa}_8\text{O}_{35}\text{P}_3\text{S}_9$ (1934.2) ber.: C, 33.53; H, 2.71; Ag, 5.58; O, 28.95; P, 4.80; S, 14.92%.

(22) *Bis[tris(natrium-m-sulfonatophenyl)phosphan][di(natrium-m-sulfonatophenyl)(m-sulfonatophenyl)phosphan]gold-Octahydrat (21b)*. 0.52 g (2 mmol) **1z** werden in 20 ml Toluol gelöst. Sodann gibt man 3.42 g (6 mmol) TPPTS in 10 ml Wasser zu und läßt das Zweiphasengemisch 15 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden zweimal mit je 5 ml Toluol extrahiert und filtriert. Anschließend wird das Wasser im Vakuum abgedampft. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Sephadex G-15 oder Fractogel TSK HW-40 F gereinigt. Ausb. 2.46 g (61%), blaßgelbes Pulver.

³¹P-NMR (D₂O, 5 °C): δ 41.7 (s). IR (KBr, cm⁻¹): ν(SO) 1226 (Sch, sst), 1201 (sst), 1041 (sst). Gef. C, 31.32; H, 2.53; Au, 10.40; Cl, 0.0; P, 4.14; S, 14.57. C₅₄H₅₂AuNa₈O₃₅P₃S₉ (2023.3) ber.: C, 32.06; H, 2.59; Au, 9.73; Cl, 0.0; P, 4.59; S, 14.26%.

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. W. Konkol, Herrn Dr. H. Bahrmann und Herrn Dr. H. Frohning vom Werk Ruhrchemie der Hoechst Aktiengesellschaft in Oberhausen, die unser Interesse an wasserlöslichen Metallkomplexen geweckt und die Arbeiten gefördert haben. Hierfür danken wir an dieser Stelle ebenso wie für ein Promotionsstipendium, das der Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt am Main) einem der Autoren (J. K.) gewährt hat.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, W. Konkol und H. Bahrmann, *J. Organometal. Chem.*, 389 (1990) 85.
- 2 E.G. Kuntz, *Französ. Pat.* 2.314.910 v. 20. 6. 1975 (Rhône-Poulenc); vgl. E.G. Kuntz, *Chemtech*, 1987, 570.
- 3 (a) H. Weissmerl und H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Aufl., S. 142, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1988; (b) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.G. Norton und R.G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2. Aufl., S. 631 f., University Science Books, Mill Valley, Calif./USA 1987.
- 4 (a) W.A. Herrmann et al., DE 3.822.036.9, Priorität 30. 6. 1988 (Ruhrchemie AG); (b) W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner und H. Riepl, P 3.921.295.5 v. 29. 6. 1989 (Hoechst AG); (c) W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann und W. Konkol, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 5 J. Kulpe, Dissertation, Technische Universität München 1989.
- 6 E.G. Kuntz, DP 2.700.904 C2 v. 20. 10. 1983 (Rhône-Poulenc).
- 7 C. Barbeau und R.J. Dubey, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 1140.
- 8 W. Hieber und F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 204 (1932) 145.
- 9 R.S. Nyholm, S.S. Sandhu und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. [London]*, (1963) 5916.
- 10 A. Reckziegel und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 341.
- 11 D. Evans, J.A. Osborn, F.H. Jardine und G. Wilkinson, *Nature*, 208 (1965) 1203.
- 12 P. Müller und J. Goday, *Helv. Chim. Acta*, 64 (1981) 2531.
- 13 K.B. Sharpless, K. Akashi und K. Oshima, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2503.
- 14 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 945.
- 15 S.J. La Placa und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 778.
- 16 A.P. Gaughan, B. Corden, R. Eisenberg und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 786.
- 17 J.J. Levinson und S.D. Robinson, *Chem. Ind. (London)*, (1969) 1514.
- 18 A. Misono und Y. Uchida, *Chem. Commun.*, (1968) 981.
- 19 C.D. Wood und P.E. Garrou, *Organometallics*, 3 (1984) 170.
- 20 O. Vohler, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1235.

- 21 Struktur von $\text{CO}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2$: J.A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 423.
- 22 K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1774.
- 23 H. Schumann, G. Cielusek, S. Jurgis, E. Hahn, J. Pickardt, J. Blum, Y. Sasson und A. Zoran, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2825.
- 24 J.A. McCleverty und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 214.
- 25 (a) F. Joo, Z. Toth und M.T. Beck, *Inorg. Chim. Acta*, 25 (1977) L61; (b) F. Joo und Z. Toth, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 369.
- 26 D.M. Barlex, M.J. Hacker und R.D.W. Kemmitt, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) 425.
- 27 J. Gallay, D. de Montazon und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) 179.
- 28 E.L. Muetterties und R.A. Schunn, *Quart. Rev.*, 20 (1966) 245.
- 29 S.J. Laplaca und J.A. Ibers, *Acta Crystallogr. (Kopenhagen)*, 18 (1965) 511.
- 30 J.J. Levinson und S.D. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2947.
- 31 M.A. Bennett und D.L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6983.
- 32 V.G. Albano, P. Bellon und M. Sansoni, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 2420.
- 33 C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1979) 2956.
- 34 W. Hartmann und H. Singer, *J. Mol. Catal.*, 48 (1988) 81.
- 35 L.S. Meriwether und M.L. Fiene, *J. Am. Soc.*, 81 (1959) 4200.
- 36 C.A. Tolman, W.C. Seidel und D.H. Gerlach, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2669.
- 37 R. Mynott, A. Mollbach und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 199 (1980) 107.
- 38 B.E. Mann und A. Musco, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1673.
- 39 V.G. Albano, P.L. Bellon und V. Scatturin, *Chem. Commun.*, (1966) 507.
- 40 J.E. Lyon, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 2497.
- 41 (a) G. Moriatti und C. Botteghi, L. Toniolo, *J. Mol. Catal.*, 39 (1987) 177; (b) T. Hayashi, Y. Kawabata, T. Isoyama und I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1983) 3438; (c) L. Kollar, J. Bakos, I. Toth und B. Heil, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1987) 277.
- 42 R. Skodo-Földes, L. Kollar und B. Heil, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 275.
- 43 P.S. Pregosin und S.N. Sze, *Helv. Chim. Acta*, 61 (1976) 1848.
- 44 R. Favez, R. Roulet, A.A. Pinkerton und D. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1356.
- 45 E.C. Muetterties und C.W. Aligranti, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6386.
- 46 R.G. Goel und P. Pilon, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2876.
- 47 J. Weinstock, B.M. Sutton, G.Y. Kuo, D.T. Walz und M.J. Di Martino, *J. Med. Chem.*, 17 (1974) 139.
- 48 Vgl. D. Belli Dell'Amico und F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.*, 103 (1973) 1099.
- 49 N.Z. Baenziger, K.M. Dittmore und J.R. Doyle, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 805.
- 50 L.J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) 271.
- 51 W.A. Herrmann und J. Kellner, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 52 H. Greenfield, H.W. Sternberg, R.A. Friedel, J.H. Wotiz, R. Markby und I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 120.
- 53 J.L. Herde, J.C. Lambert und C.V. Senoff, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 18.
- 54 S.D. Ittel, *Inorg. Synth.*, 17 (1977) 120.
- 55 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band III, S. 2013, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart, 1981.
- 56 (a) Ref. 55, S. 2013; (b) Ref. 55, S. 2032.
- 57 C.D. Cook, G.S. Jauhal, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1464.
- 58 (a) Ref. 55, S. 1906; (b) Ref. 55, S. 1965.
- 59 (a) DE 3.235.030 v. 22. 9. 1982 (Ruhrchemie AG); (b) EP 0.107.006 v. 2. 5. 1984 (Ruhrchemie AG).