

# Phosphor-Chalkogen-Moleküle als Komplexliganden – Reaktionen mit NbCl<sub>5</sub>

Heike Nowotnick, Klaus Stumpf, Roger Blachnik\* und Hans Reuter

Osnabrück, Institut für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1998.

**Inhaltsübersicht.** Bei der Reaktion von P<sub>4</sub>E<sub>3</sub> (E = S, Se) mit NbCl<sub>5</sub> bildeten sich [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(NbCl<sub>5</sub>)]. [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit den Gitterkonstanten a = 6,226(1), b = 12,971(2), c = 26,380(2) Å, β = 93,7(1)° (Z = 4). In der Verbindung ist ein Schwefelatom in den basalen P<sub>3</sub>-Ring eingeschoben, so

daß β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> zentrale Einheit des Komplexes ist. [P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(NbCl<sub>5</sub>)] hat den gleichen Raumgruppentyp und die Gitterkonstanten a = 11,939(1), b = 18,603(2), c = 12,763(4) Å, β = 90,16(2)° (Z = 8). In beiden Verbindungen sind die Liganden an basale Phosphoratome gebunden.

## Phosphorus Chalcogen Molecules as Complex Ligands – Reactions with NbCl<sub>5</sub>

**Abstract.** The reaction of P<sub>4</sub>E<sub>3</sub> (E = S, Se) with NbCl<sub>5</sub> yields [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] and [P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(NbCl<sub>5</sub>)]. [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] crystallizes in the monoclinic space group P2<sub>1</sub>/n with the lattice parameters a = 6.226(1), b = 12.971(2), c = 26.380(2) Å, β = 93.7(1)° (Z = 4). In this compound a sulfur atom is introduced into the basal P<sub>3</sub>-ring and the resulting β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> is central unit of the complex. [P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(NbCl<sub>5</sub>)] crystallizes in the

same space group type with the lattice parameters a = 11.939(1), b = 18.603(2), c = 12.763(4) Å, β = 90.16(2)° (Z = 8). In both compounds the ligands are coordinated to basal phosphorus atoms.

**Keywords:** Lewis adducts; cage compounds; niobium pentachloride; phosphorus heterocycles; crystal structure

### Einleitung

Im Verlauf von Untersuchungen der Reaktionen von P<sub>4</sub>E<sub>3</sub> (E = S, Se) sollte das Verhalten gegenüber Lewisäuren geprüft werden. Aus der elektronischen Struktur von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> schlossen Head et al. [5], daß sowohl das apikale P-Atom als auch die drei basalen Phosphoratome ähnlich wie tertiäre Phosphine als Donor wirken können, wobei sich aus der Theorie keine Präferenz für eine dieser Möglichkeiten ergibt. In einer zweiten Reaktionsweise reagiert der basale P<sub>3</sub>-Ring wie P<sub>4</sub>. Eine Literaturübersicht von Wachter [6] zeigt, daß Umsetzungen, in denen das P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-Gerüst erhalten bleibt, im wesentlichen diesem Verhalten entsprechen: Sterisch anspruchsvolle Liganden besetzen die apikale Position, Angriffe an den basalen Dreiring erfolgen unter Ringöffnung. Eine Koordination von Liganden über basale P-Atome an ein intaktes P<sub>4</sub>E<sub>3</sub>-Gerüst wurde allerdings bisher noch nicht gefunden, nur bei Reaktionen von P<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> fanden Fritz et al. [7, 8] eine basale Anbindung von Liganden.

Die Umsetzung von P<sub>4</sub>E<sub>3</sub> (E = S, Se) mit NbCl<sub>5</sub> führte nun zu Produkten mit unerwarteter Struktur: [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(NbCl<sub>5</sub>)]. In beiden Fällen sind erstmals die Liganden über basale P-Atome koordiniert. [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] enthält überraschend nicht mehr P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> sondern β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> als zentrale Einheit.

### Die Kristallstruktur von [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

Bei der Reaktion von P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> mit NbCl<sub>5</sub> in CS<sub>2</sub>/Hexan-Lösung entstanden nadelförmige orangerote Kristalle von [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter, ausgewählte Bindungslängen und -winkel enthalten die Tabellen 2 und 3. Nach der Röntgenstrukturanalyse besitzt [β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(NbCl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] ein zentrales β-P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Gerüst. Zwei der basalen Phosphoratome haben NbCl<sub>5</sub> als Liganden (Abb. 1). Die Niobatome sind verzerrt oktaedrisch von jeweils fünf Chloratomen und einem Phosphoratom umgeben. Aus sterischen Gründen sind die äquatorialen Chlorliganden in Richtung der Nb–P-Bindung geneigt. Die Bindung (2,733 bzw. 2,741 Å) ist etwas länger als in anderen Komplexen mit Nb–P-σ-Bindungen (2,616–2,691 Å) [9, 10]. Die oktaedrische Umgebung wird in trans-Position zur Nb–P-Bindung durch ein Chloratom mit kurzem Nb–Cl Abstand (2,251 bzw. 2,253 Å) vervollständigt. Die P–S- und

\* Prof. Dr. Roger Blachnik  
Institut für Chemie der Universität Osnabrück  
Postfach 44 69  
D-49069 Osnabrück  
Telefon: Int. + 5 41/9 69-28 07  
Telefax: Int. + 5 41/9 69-23 70  
email: rblachni@rz.Uni-Osnabrueck.de

**Tabelle 1** Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse von  $[\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2]$  und  $[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)]$ 

	$[\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2]$	$[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)]$
Formeleinheit	$\text{Cl}_{10}\text{Nb}_2\text{P}_4\text{S}_4$	$\text{Cl}_5\text{NbP}_4\text{Se}_3$
Relative Molmasse	792.44	630.92
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2(1)/n$	$P2(1)/n$
Zellabmessungen	a = 6.226(1) Å b = 12.971(2) Å c = 26.380(2) Å $\beta = 93.70(1)^\circ$	a = 11.939(1) Å b = 18.603(2) Å c = 12.763(4) Å $\beta = 90.16(2)^\circ$
Zellvolumen	2126.1(5) Å <sup>3</sup>	2835.0(1) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4	Z = 8
Meßtemperatur	293(2) K	293(2) K
Kristallabmessungen/mm	0.85 × 0.23 × 0.23	0.84 × 0.43 × 0.23
Berechnete Dichte	2.476 g/cm <sup>3</sup>	2.957 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	1504	2304
Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 Å	Mo-K $\alpha$ , 0.71073 Å
Meßbereich	1.75 to 24.00° $\theta$	1.71 to 22.00° $\theta$
Indexgrenzen	-1 ≤ h ≤ 7, -1 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 30	-12 ≤ h ≤ 1, -19 ≤ k ≤ 1, -13 ≤ l ≤ 13
Absorptionskoeffizient	3.012 mm <sup>-1</sup>	9.902 mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	$\psi$ -Scans	$\psi$ -Scans
Anzahl der gemessenen Reflexe	4623	4331
Unabhängige Reflexe	3293 [R(int) = 0.0226]	3483 [R(int) = 0.0368]
davon mit I > 2 $\sigma$ (I)	2845	2589
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.709, 0.935	0.417, 0.971
Restelektronendichte	+0.530 e/Å <sup>3</sup> , -0.390 e/Å <sup>3</sup>	+0.825 e/Å <sup>3</sup> , -0.732 e/Å <sup>3</sup>
Zahl der Parameter	182	236
R-Werte	R <sub>1</sub> = 2.92% wR <sub>2</sub> = 6.48% (I > 2 $\sigma$ (I)) R <sub>1</sub> = 3.78% wR <sub>2</sub> = 6.86% (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 4.32% wR <sub>2</sub> = 9.60% (I > 2 $\sigma$ (I)) R <sub>1</sub> = 6.65% wR <sub>2</sub> = 10.92% (alle Daten)

**Tabelle 2** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) in der Kristallstruktur von  $[\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2]$ 

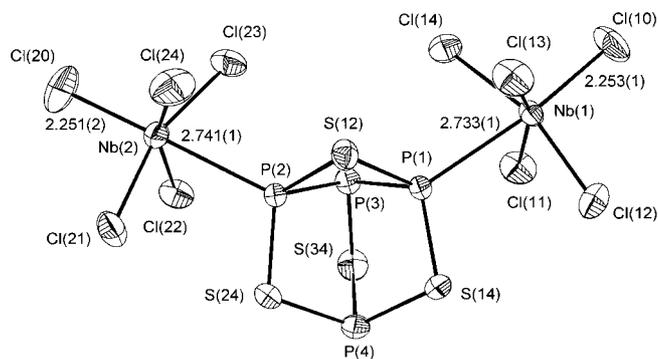
Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Nb(1)	1823(1)	8874(1)	2000(1)	28(1)
Cl(10)	3362(3)	8600(1)	1262(1)	62(1)
Cl(11)	3635(2)	10341(1)	2283(1)	53(1)
Cl(12)	-1038(2)	9916(1)	1747(1)	53(1)
Cl(13)	-567(2)	7507(1)	1996(1)	50(1)
Cl(14)	4248(2)	7861(1)	2494(1)	53(1)
Nb(2)	2282(1)	7065(1)	4749(1)	32(1)
Cl(20)	3780(3)	6063(2)	5372(1)	80(1)
Cl(21)	-729(2)	7605(1)	5146(1)	48(1)
Cl(22)	3893(2)	8643(1)	4980(1)	46(1)
Cl(23)	4821(2)	6889(1)	4151(1)	55(1)
Cl(24)	151(3)	5906(1)	4292(1)	61(1)
P(1)	500(2)	9111(1)	2961(1)	27(1)
P(2)	694(2)	8409(1)	4015(1)	26(1)
P(3)	3073(2)	9297(1)	3589(1)	32(1)
P(4)	-869(2)	10827(1)	3817(1)	40(1)
S(14)	-1606(2)	10331(1)	3055(1)	37(1)
S(24)	-1385(2)	9522(1)	4282(1)	37(1)
S(34)	2548(2)	10787(1)	3828(1)	45(1)
S(12)	-602(2)	7771(1)	3324(1)	34(1)

P–P-Bindungslängen im zentralen Gerüst entsprechen den Abständen in anderen binären Phosphorsulfiden  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\alpha\text{-P}_4\text{S}_5$ ,  $\text{P}_4\text{S}_7$ ,  $\beta\text{-P}_4\text{S}_6$  und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  [11–14]. Die Bindungswinkel an den vierfach koordinierten Phosphoratom (90°–117°) weichen deutlich von einer idealen tetraedrischen Umgebung (109,5°) ab. Für die beiden dreifach koordinierten Phosphoratom sind wegen des freien Elektronenpaares die Bindungswinkel erwartungsgemäß kleiner (81°–102°). Die lange

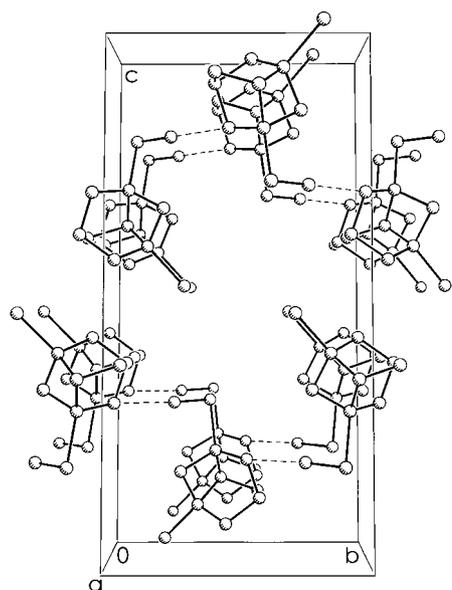
**Tabelle 3** Ausgewählte inter- und intramolekulare Abstände (in Å) und Winkel (in °) von  $[\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2]$ 

a) Bindungen am Phosphoratom			
Abstände		Winkel	
P(1)–P(3)	2.241(2)	S(14)–P(1)–S(12)	110.17(7)
P(1)–S(12)	2.121(2)	S(24)–P(4)–S(14)	105.81(7)
P(1)–S(14)	2.081(2)	S(34)–P(4)–S(14)	99.22(7)
P(4)–S(14)	2.130(2)	S(12)–P(1)–P(3)	89.50(6)
P(3)–S(34)	2.065(2)	S(14)–P(1)–P(3)	104.79(6)
P(4)–S(34)	2.127(2)	S(34)–P(3)–P(1)	101.96(7)
P(1)–Nb(1)	2.733(1)	S(12)–P(1)–Nb(1)	116.92(5)
P(2)–Nb(2)	2.741(1)	S(14)–P(1)–Nb(1)	115.26(5)
		P(3)–P(1)–Nb(1)	116.96(6)
		P(2)–P(3)–P(1)	81.43(6)
		P(1)–S(14)–P(4)	104.09(7)
		P(2)–S(12)–P(1)	87.24(6)
		P(3)–S(34)–P(4)	101.32(7)
b) Bindungen des Liganden			
Nb(1)–Cl(10)	2.253(1)	Cl(10)–Nb(1)–P(1)	171.83(6)
Nb(1)–Cl(11–14)	2.312(1)–2.334(1)	Cl(11–14)–Nb(1)–P(1)	76.63(4)–85.89(4)
Nb(2)–Cl(20)	2.251(2)	Cl(20)–Nb(2)–P(2)	175.27(6)
Nb(2)–Cl(21–24)	2.295(2)–2.344(1)	Cl(21–24)–Nb(2)–P(2)	75.95(4)–82.88(5)
c) kürzester intermolekularer S–Cl-Abstand			
S(14)–Cl(13)	3.325		

Nb–P-Bindung und die symmetrisch angeordneten Liganden lassen erwarten, daß Bindungswinkel und -längen des  $\text{P}_4\text{S}_4$ -Käfigs in  $[\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2]$  durch die Koordination mit  $\text{NbCl}_5$  kaum beeinflusst werden, so daß seine Geometrie der von  $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$  entsprechen sollte. Auch in anderen Komplexen mit  $\text{P}_4\text{E}_3$ -Gerüsten wurden nur geringe Veränderungen durch Koordination



**Abb. 1** Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von  $[\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2]$  mit der Bezeichnung der Atome, die als thermische Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt sind.



**Abb. 2** Verknüpfung der Moleküle von  $[\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2]$  zwischen S(14) und Cl(13).

mit Liganden beobachtet [6]. Ein kurzer intermolekularer Abstand von 3,325 Å zwischen S(14) und Cl(13), der um 0,175 Å kleiner ist als der Van der Waals-Abstand ( $\text{S}–\text{Cl} = 3,50$  Å), führt zur Bildung von Strängen entlang der b-Achse (Abb. 2).

### Die Kristallstruktur von $[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)]$

Bei der Reaktion von  $\text{P}_4\text{Se}_3$  mit  $\text{NbCl}_5$  in  $\text{CS}_2$ /Hexan-Lösung entstanden plättchenförmige dunkelrote Kristalle von  $[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)]$ . Die kristallographischen Daten sind mit weiteren Angaben zur Strukturbestimmung in Tabelle 1 enthalten, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel enthalten die Tabellen 4 und 5. In der Elementarzelle finden sich zwei kristallographisch

**Tabelle 4** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) in der Kristallstruktur von  $[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)]$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Nb(1)	3354(1)	7392(1)	9278(1)	25(1)
Cl(10)	2732(3)	8463(2)	9910(3)	55(1)
Cl(11)	4684(3)	7163(2)	10545(2)	44(1)
Cl(12)	2108(2)	6641(2)	10143(3)	46(1)
Cl(13)	2249(3)	7335(2)	7797(2)	50(1)
Cl(14)	4793(3)	7821(2)	8249(2)	45(1)
P(1)	4067(2)	6091(2)	8447(2)	29(1)
P(3)	5804(3)	5714(2)	8325(3)	38(1)
P(2)	4844(3)	6000(2)	6882(2)	39(1)
P(4)	3931(3)	4346(2)	7793(3)	40(1)
Se(14)	2936(1)	5159(1)	8708(1)	39(1)
Se(34)	5631(1)	4524(1)	8508(1)	46(1)
Se(24)	4144(1)	4955(1)	6290(1)	47(1)
Nb(2)	1646(1)	2392(1)	9278(1)	25(1)
Cl(20)	2269(3)	3459(2)	9903(3)	55(1)
Cl(21)	2886(3)	1638(2)	10145(3)	50(1)
Cl(22)	321(3)	2160(2)	10544(2)	44(1)
Cl(23)	209(3)	2817(2)	8247(2)	46(1)
Cl(24)	2756(3)	2337(2)	7805(2)	48(1)
P(20)	931(2)	1089(2)	8447(2)	29(1)
P(21)	-810(3)	710(2)	8326(3)	39(1)
P(22)	159(3)	1001(2)	6882(2)	41(1)
P(23)	1076(3)	-654(2)	7794(3)	39(1)
Se(20)	2063(1)	160(1)	8707(1)	38(1)
Se(21)	-631(1)	-478(1)	8509(1)	46(1)
Se(22)	857(1)	-47(1)	6288(1)	46(1)

**Tabelle 5** Ausgewählte inter- und intramolekulare Abstände (in Å) und Winkel (in °) von  $[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)]$

#### a) Bindungen am Phosphoratom<sup>a)</sup>

Abstände	Winkel		
P(1)–P(3)	2.198(2)	P(3)–P(1)–Nb(1)	126.6(0)
P(1)–P(2)	2.208(4)	P(2)–P(1)–Nb(1)	122.7(1)
P(3)–P(2)	2.238(8)	Se(14)–P(1)–Nb(1)	115.83(3)
P(1)–Se(14)	2.222(3)	P(1)–P(3)–Se(34)	102.75(5)
P(3)–Se(34)	2.235(3)	P(3)–P(1)–Se(14)	109.6(0)
P(4)–Se(14)	2.248(5)	P(2)–P(3)–Se(34)	105.95(5)
P(4)–Se(34)	2.253(5)	Se(34)–P(4)–Se(14)	99.6(7)
Nb(1)–P(1)	2.778(2)	Se(24)–P(4)–Se(34)	99.74(3)
		P(4)–Se(14)–P(1)	97.3(1)
		P(4)–Se(34)–P(3)	100.8(6)
		P(1)–P(3)–P(2)	59.7(2)
		P(1)–P(2)–P(3)	59.26(0)
		P(3)–P(1)–P(2)	61.1(2)

#### b) Bindungen des Liganden

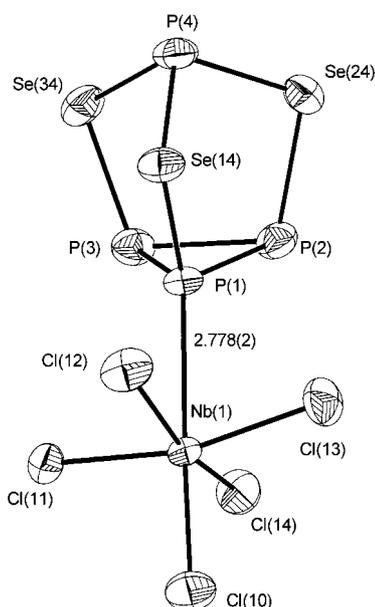
Nb(1)–Cl(10)	2.270(6)	Cl(10)–Nb(1)–P(1)	177.98(7)
Nb(1)–Cl(11–14)	2.301(3)–2.314(9)	Cl(11–14)–Nb(1)–P(1)	80.7(9)–83.0(1)

#### c) kürzester intermolekularer Se–Cl und P–Cl-Abstand

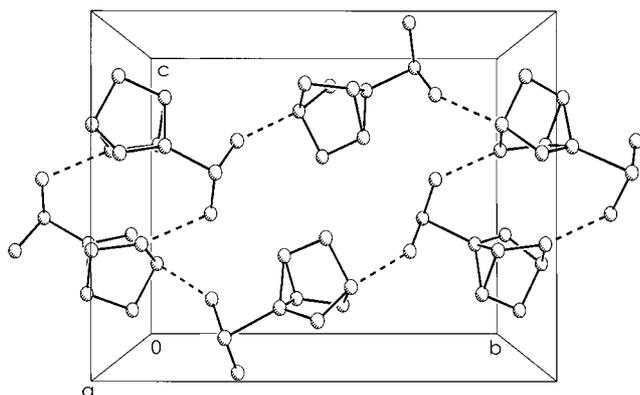
Se(34)–Cl(11)	3.380
P(4)–Cl(14)	3.490

<sup>a)</sup>  $[\text{P}_4\text{Se}_3(\text{NbCl}_5)]$  enthält zwei symmetrisch voneinander unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die inter- und intramolekulare Abstände und Winkel sind als Mittelwerte angegeben.

unterschiedliche Moleküle, in denen jeweils ein basales Phosphoratom mit  $\text{NbCl}_5$  verknüpft ist (Abb. 3). Die Nb–P- und Nb–Cl-Abstände sind etwas länger als in  $[\beta\text{-P}_4\text{S}_4(\text{NbCl}_5)_2]$ . Die äquatorialen Cl-Atome sind ebenfalls in Richtung der Nb–P-Bindung geneigt. Die Kernabstände im  $\text{P}_4\text{Se}_3$ -Gerüst sind wiederum mit denen im unkoordinierten Molekül [17] vergleichbar, während die Bindungswinkel stärker abweichen. Ursache sind wahrscheinlich sterische Wechselwirkungen des Liganden mit dem Käfig, der in Richtung des Li-



**Abb. 3** Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von  $[P_4Se_3(NbCl_5)]$  mit der Bezeichnung der Atome, die als thermische Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt sind.



**Abb. 4** Verknüpfung der Moleküle von  $[P_4Se_3(NbCl_5)]$  zwischen Se(34) und Cl(11) bzw. P(4) und Cl(14).

ganden geneigt ist. Kurze intermolekulare Se–Cl-Abstände von 3,384 und 3,375 Å führen zur Bildung von Dimeren, die ihrerseits über Kontakte von 3,486 und 3,493 Å zwischen P und Cl zu Schichten aus jeweils kristallographisch gleichen Molekülen verbunden sind, die in der Anordnung ABAB gestapelt sind (Van der Waals-Abstände: Se–Cl 3,70 Å, P–Cl 3,65 Å) (Abb. 4).

### Diskussion

In den letzten Jahren hat sich gezeigt, daß in der Chemie der Phosphorchalkogenide trotz ihrer langen Geschichte noch immer überraschende Ergebnisse möglich sind, so werden noch immer neue binäre Phosphorchalkogenide gefunden [1–3]. Allerdings feh-

len oft Informationen über ihre Bindungslängen und -winkel, da einige Verbindungen nur in Lösung mit Hilfe der  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden, so auch  $\beta$ - $P_4S_4$  [4]. Seine Struktur ist zwar vom baugleichen  $\beta$ - $As_4S_4$  [21] her bekannt, es selbst konnte jedoch weder als Verbindung noch in Komplexen in fester Form dargestellt werden, so daß über die Struktur von  $[\beta$ - $P_4S_4(NbCl_5)_2]$  erstmals Informationen über die Bindungsverhältnisse dieses Gerüsts in festem Zustand vorliegen.

Komplexe mit  $P_4S_3$  und  $P_4Se_3$  als Liganden wurden bereits von *DiVaira* et al. [15–18] und *Cordes* et al. [19] bei der Umsetzung von  $d^{10}$ -Übergangsmetallkomplexen mit Phosphorchalkogeniden gefunden. In den Fällen, in denen die Bindungen des  $P_4S_3$ -Gerüsts erhalten bleiben, ist der Ligand immer an das apikale Phosphoratom gebunden. Eine basale Addition erfolgte stets unter Ringöffnung. Das Verhalten von  $P_4S_3$  und  $P_4Se_3$  in den Reaktionen mit  $NbCl_5$  ist aus verschiedenen Gründen unerwartet. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen lagert  $P_4Se_3$  nur ein  $NbCl_5$  an, während  $P_4S_3$  unter Aufnahme eines S-Atoms und Bildung von  $\beta$ - $P_4S_4$  zwei Liganden koordiniert, so daß mehrere Reaktionsschritte erforderlich sind. Letztere Reaktion erfolgt sowohl in  $CS_2$  als auch in Toluol, so daß eine Übertragung von Schwefel aus dem Lösemittel ausgeschlossen werden konnte. Eine ähnliche Bildung von schwefelreicheren Produkten wurde bei der Umsetzung von  $As_4S_3$  mit  $[Cp_2^*Ru_2(CO)_4]$  beobachtet, wobei aber Metall-Atome in den molekularen Käfig eingeschoben werden [20]. In beiden  $NbCl_5$ -Verbindungen sind die Liganden erstmals an basale P-Atome gebunden, ohne daß das zentrale Phosphorchalkogen-Gerüst geöffnet oder wesentlich verändert ist, so daß die Voraussage über die Donor-Eigenschaften der basalen P-Atome von  $P_4E_3$  von *Head* et al. bestätigt werden konnte [5].

### Experimentelles

Die Einwaage der Edukte erfolgte in einer Trockenbox unter Stickstoffatmosphäre. Alle Experimente wurden mit der Schlenktechnik durchgeführt.  $P_4S_3$  und  $P_4Se_3$  wurden durch Zusammenschmelzen von stöchiometrischen Mengen der entsprechenden Elemente (roter Phosphor: Fa. Knapsack, 99,999%, Schwefel: Fa. Merck, 99,9%, Selen: Fa. Heraeus, 99,999%) in evakuierten Quarzglasampullen bei ca. 600 K präpariert und anschließend aus  $CS_2$  umkristallisiert. Durch GC-MS Messungen konnte nachgewiesen werden, daß  $P_4S_3$  weder elementaren Schwefel noch  $\beta$ - $P_4S_4$  enthielt. Das verwendete Niobchlorid stammte von der Firma H. C. Starck GmbH & Co KG (Reinheit ca. 99,999%).

**$[\beta$ - $P_4S_4(NbCl_5)_2]$ :** 1,0 g (4,5 mmol)  $P_4S_3$  und 2,4 g (9 mmol)  $NbCl_5$  wurden in einem Schlenkrohr mit 10 mL  $CS_2$  versetzt und mit ca. 7 mL Hexan überschichtet. Nach einem Tag entstanden, neben einem gelben Niederschlag, nadelförmige orangefarbene Kristalle, die sich an der Wandung des Schlenkrohrs befanden. Ausbeute 3%.

**[P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>(NbCl<sub>5</sub>)]:** 1,0 g (2,77 mmol) P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> und 1,4 g (5,54 mmol) NbCl<sub>5</sub> wurden in einem Schlenkrohr mit 10 mL CS<sub>2</sub> versetzt und mit ca. 7 mL Hexan überschichtet. Nach drei Tagen entstanden, neben einem orangeroten Niederschlag, plättchenförmige dunkelrote Kristalle, die sich an der Wandung des Schlenkrohrs befanden. Ausbeute 5%.

Beide Verbindungen sind extrem luft- und wasserempfindlich und vollständig unlöslich in allen gängigen organischen Lösemitteln. Deshalb war es nicht möglich, NMR- und IR-Spektren aufzunehmen. In der Mutterlauge konnte mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ausschließlich P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> bzw. P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> nachgewiesen werden.

### Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle wurden in je eine Glaskapillare eingebracht, unter Vakuum abgeschmolzen und auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und gegen F<sup>2</sup> mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome verfeinert. Die Strukturösungen und Verfeinerungen erfolgten jeweils mit dem Siemens-SHELXTL/PC-Paket [22]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408674/75 angefordert werden.

Wir danken der DFG und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung der Arbeiten.

### Literatur

- [1] T. Bjorholm, H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 27.
- [2] M. E. Jason, T. Ngo, S. Rahman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2633.
- [3] R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda, B. Engelen, K. Boldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1637.
- [4] A. M. Griffin, P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 809.
- [5] J. D. Head, K. A. R. Mitchell, L. Noodleman, N. L. Padlock, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 669.
- [6] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 750.
- [7] G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *465*, 59.
- [8] G. Fritz, R. Uhlmann, K. D. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 83.
- [9] M. L. H. Green, A. K. Hughes, P. C. McGowan, P. Mountford, P. Scott, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1591.
- [10] F. Calderazzo, C. Felten, G. Pampaloni, D. Rehder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2003.
- [11] Y. C. Leung, U. J. Waser, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 574.
- [12] T. K. Chattopadhyay, W. May, H.-G. Schnering, *Z. Kristallogr.* **1983**, *165*, 47.
- [13] S. Van Houten, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 156.
- [14] A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 217.
- [15] M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 291.
- [16] M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 903.
- [17] M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 373.
- [18] M. DiVaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2196.
- [19] A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 132.
- [20] H. Brunner, B. Nuber, L. Poll, G. Roidl, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 57.
- [21] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1347.
- [22] G. M. Sheldrick, Program Package SHELXTL Release 5, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI 53719, 1994.