

Der gemessene Ge^{II}—N-Abstand ist um 0.13 Å größer als die Summe der kovalenten Radien^[10], jedoch um 0.10 Å kleiner als der Ge^{IV}—N-Abstand in Cl₄Ge·N(CH₃)₃^[11]. Das Ge-Atom in (3) befindet sich 0.168 Å über der Ebene des planaren (±0.016 Å) Benzothiazol-Gerüsts, welches andererseits den Winkel Cl—Ge—Cl halbiert. Der Bindungsabstand S—C7 ist um 0.061(4) Å kürzer als der entsprechende Abstand in 2-Methylaminobenzothiazol^[12].

Dies deutet auf eine π -Elektronendelokalisierung im Fünfring, wahrscheinlich unter Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefels. Durch die Adduktbildung am Stickstoff wird das Benzothiazol-Gerüst nicht wesentlich verändert. Zwei kurze intermolekulare Abstände von Germanium zu Schwefel (3.618(1) Å) wie auch zu Chlor (3.499(1) Å) könnten schwache Bindungsbeziehungen andeuten^[13].

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 927]

- [1] S. P. Kolesnikov, V. J. Shiryayev u. O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 584.
- [2] P. Jutzi u. H. J. Hoffmann, J. Organometal. Chem. 40, C 61 (1972).
- [3] P. Jutzi u. H. J. Hoffmann, unveröffentlicht.
- [3a] Thermal Analyser Modell 990 DuPont.
- [4] W. Sakriß, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1973.
- [5] V. I. Kulishov, N. G. Bokii, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov u. B. M. Mutter, Zh. Strukt. Khim. 11, 71 (1970).
- [6] M. A. Bush u. P. Woodward, J. Chem. Soc. A 1967, 1833.
- [7] L. Pauling u. L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2684 (1935).
- [8] R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 819 (1973).
- [9] H. A. Bent, Chem. Rev. 61, 275 (1961).
- [10] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960.
- [11] M. S. Bilton u. M. Webster, J. C. S. Dalton 1972, 722.
- [12] M. Fehlmann, Acta Crystallogr. B 26, 1736 (1970).
- [13] N. W. Alcock, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 15, 1 (1972).

Tetrakis(η -cyclopentadienyl)tetrarnickeltrihydrid—ein ungewöhnlicher Vierkerncluster^[**]

Von Jörn Müller, Horst Dorner, Gottfried Huttner und Hans Lorenz^[*]

Bei der Reduktion von dimerem Cyclopentadienyl-nitrosyl-kobalt mit LiAlH₄/AlCl₃ entsteht diamagnetisches, tetrameres Cyclopentadienylkobaltrihydrid^[1], [C₅H₅CoH]₄ (1), ein Vierkerncluster mit μ_3 -Hydridbrücken. Um zu prüfen, ob sich dieser Reaktionstyp als allgemeineres Syntheseprinzip zur Darstellung von Cyclopentadienylmetall-Clustern eignet, setzten wir dimeres Cyclopentadienyl-nitrosyl-eisen^[2], [C₅H₅FeNO]₂ (2), sowie Cyclopentadienyl-nitrosyl-nickel^[3], C₅H₅NiNO (3), in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C mit dem genannten Reduktionsmittel um. Der Komplex (2) ergibt hierbei ausschließlich Ferrocen. Aus dem Produktgemisch der Umsetzung von (3) wurde chromatographisch neben Nickelocen eine Verbindung der Zusammensetzung C₂₀H₂₃Ni₄ (4) isoliert.

Die schwarzvioletten Kristalle von (4) lösen sich gut in Benzol und THF, weniger gut in Pentan und schmelzen unter N₂ nicht bis 320°C. Die Lösungen sind luftempfindlich.

[*] Doz. Dr. J. Müller, Dipl.-Chem. H. Dorner, Doz. Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. H. Lorenz
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Reaktionen von Nitrosylkomplexen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 2. Mitteilung: [1].

Im Massenspektrum von (4) erscheint das Molekül-Ion bei m/e 495 (bezogen auf ⁵⁸Ni) und zeigt die für vier Ni-Atome charakteristische Isotopenverteilung. Neben durch Abspaltung von bis zu drei H-Atomen entstandenen Spezies treten bei 50 eV als charakteristische Fragmente die Ionen C₁₅H₁₅Ni₄⁺, C₁₀H₁₀Ni₂⁺, C₁₀H₁₀Ni⁺, C₅H₅Ni⁺ und Ni⁺ auf. Eine längere Verweilzeit der Probe in der Ionenquelle hat allmähliche Zersetzung unter H₂-Eliminierung sowie partiellem Zerfall der Ni₄-Einheit zur Folge; aus 12 eV-Spektren geht hervor, daß als Thermolyseprodukte neben Nickelocen auch die Komplexe C₂₀H₂₂Ni₄, C₂₀H₂₁Ni₄ und C₂₀H₂₀Ni₄ entstehen.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) von (4) beweist das Vorliegen von π -gebundenen, symmetrischen Cyclopentadienyl-Liganden; es erscheinen folgende Banden (in Klammern zum Vergleich die entsprechenden Absorptionen von Nickelocen): 3098 (3095), 1420 (1425), 1332 (1332), \approx 1270 (1261), 1108 (1111), 1050 (1046), 999 (1000), 800 (798), 770 (768), 342 (357) cm⁻¹. Die paramagnetische Verbindung zeigt überdies ein ¹H-NMR-Spektrum mit einem sehr breiten Signal bei $\tau=157$ (in THF), das sich ebenfalls Cyclopentadienyl-Protonen zuordnen läßt. Danach ist (4) als Tetrakis(η -cyclopentadienyl)tetrarnickeltrihydrid, [C₅H₅Ni]₄H₃, aufzufassen. Im Unterschied zu (1) tritt allerdings im IR-Spektrum keine erkennbare ν_{NiH} -Absorption auf, was jedoch nicht als Beweis gegen das Vorliegen von Metall-Hydrid-Gruppierungen gilt^[4].

Der Strukturbeweis für (4) gelang durch Röntgenbeugungsanalyse^[5]. Kristalldaten: Raumgruppe C2/c; a = 2832 ± 2, b = 923 ± 1, c = 1503 ± 1 pm; $\beta=102.77 \pm 0.08^\circ$; V = 3831 ± 10 · 10⁶ pm³; d_{ber.} = 1.726 ± 0.005, d_{gem.} = 1.78 ± 0.05 gcm⁻³; Z = 8; R₁ = 0.064 für 1227 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren.

Das Molekül besteht aus einem leicht verzerrten Ni-Tetraeder, an dessen Ecken sich je ein π -gebundener Cyclopentadienylring befindet (Abstandsmittelwerte: Ni—Ni 246, Ni—Ringzentrum 177.7, Ni—C 210 und C—C_{Ring} 138 pm). Die hydridischen Wasserstoffatome waren im Elektronendichtediagramm einer Differenz-Fourier-Synthese nicht direkt lokalisierbar, jedoch konnte aus den Abweichungen des Moleküls von streng tetraedrischer Symmetrie auf ihre Lage geschlossen werden. Die Ringe (C21 ... C25), (C31 ... C35) und (C41 ... C45) bilden mit der Basisfläche Ni₂—Ni₃—Ni₄ Winkel, die deutlich kleiner sind als die entsprechenden Winkel aller Ringe mit den drei übrigen Tetraederflächen, nämlich im Mittel 63.4° gegenüber 73.0°. Die sterischen Verhältnisse lassen sich unter der Annahme, daß die drei H-Atome als μ_3 -Brücken über drei Tetraederflächen liegen, plausibel deuten. In Übereinstimmung damit ist die Vergrößerung der Ni—Ni-Abstände um ca. 10 pm gegenüber Ni—Ni-Einfachbindungen^[6].

In Einklang mit der vom idealen Tetraeder abweichenden Struktur von (4) ist auch das in Benzol gemessene Dipolmoment von 2.0 ± 0.1 D.

Im Gegensatz zu (1) überschreitet (4) die Edelgasregel. Tetraedrisches [C₅H₅Ni]₄ wäre isoelektronisch mit (1) und also diamagnetisch. Die drei hydridischen Wasserstoffatome in [C₅H₅Ni]₄H₃ liefern drei zusätzliche Elektronen. Bemerkenswerterweise kommt es jedoch im Komplex zu keiner Spinpaarung, vielmehr beweisen magnetische Messungen sowohl nach der Gouy-Methode (77°K: $\chi_g=44.35 \cdot 10^{-6}$ cm³ g⁻¹, $\mu_{\text{eff}}=3.72 \pm 0.08 \mu_B$; 295°K: $\chi_g=13.84 \cdot 10^{-6}$ cm³ g⁻¹, $\mu_{\text{eff}}=4.10 \pm 0.08 \mu_B$; χ_g feldunabhängig) als auch nach der ¹H-NMR-Verschiebungsmethode ($\mu_{\text{eff}}=4.10 \pm 0.1 \mu_B$) drei ungepaarte Elektronen. Eine Erklärung für den beobachteten Paramagnetismus und

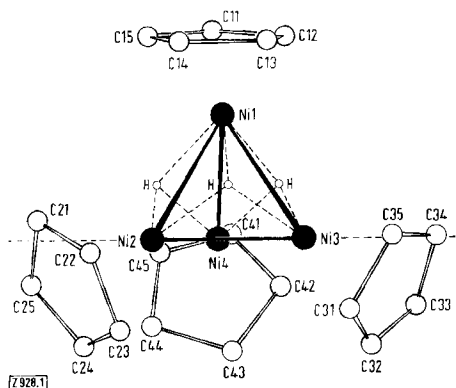
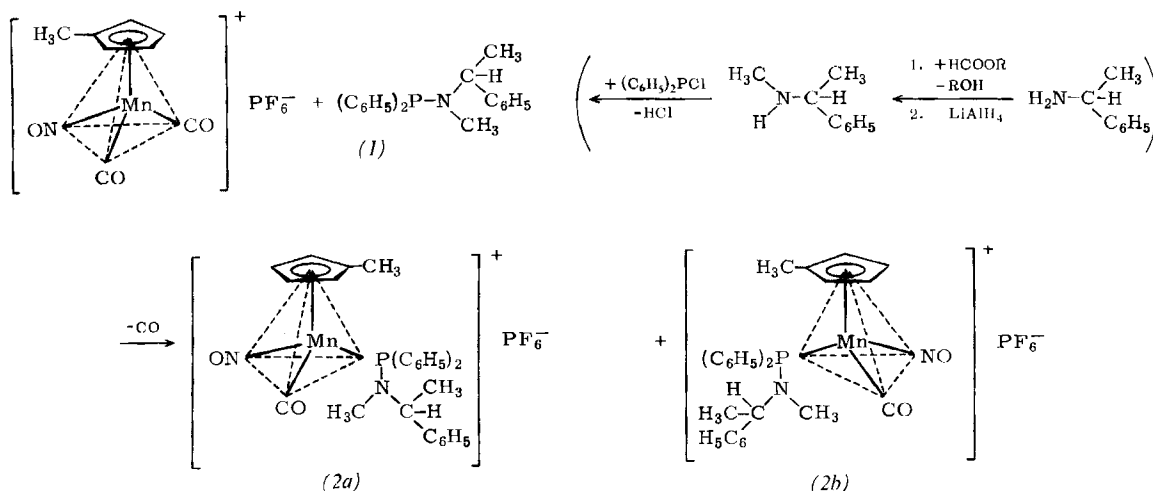


Abb. 1. Schematische Darstellung des Moleküls $[C_5H_5Ni]_4H_3$ (4); Projektion senkrecht zur Ebene Ni2—Ni3—Ni4.

seine Temperaturabhängigkeit im untersuchten Bereich steht vorerst aus; möglicherweise liegt zufällige Bahnentartung vor.

(1) und (4) sind die ersten Organometall-Vierkerncluster, die nur Wasserstoff und Cyclopentadienyl als Liganden enthalten. Alle bekannten Cyclopentadienyl-Metallcluster mit vier und mehr direkt miteinander verbundenen Metallatomen werden außer durch die C_5H_5 -Liganden zusätzlich noch durch Carbonyl- oder Heteroliganden stabilisiert. Versuche, den hydridfreien Komplex $[C_5H_5Ni]_4$, wie er unter thermolytischen Bedingungen im Massenspektrometer zumindest kurzzeitig erscheint, auf präparativem Wege darzustellen, blieben bisher erfolglos. So entstehen z.B. als Produkte einer schonenden Oxidation von (4) mit einem Überschuß von Jod in Pyridin lediglich Nickelocen und NiJ_2 (als Pyridin-Addukt) sowie Pyridiniumjodid. Dies läßt vermuten, daß die Stabilität des Nickelclusters wesentlich von den Hydridbrücken abhängt.



Arbeitsvorschrift:

Sämtliche Arbeiten müssen unter Stickstoff durchgeführt werden.

Eine Lösung von 2 ml (20 mmol) (3) und 2,7 g $AlCl_3$ in 80 ml THF wird langsam zu 0,76 g (20 mmol) $LiAlH_4$ und 2,7 g $AlCl_3$ in 110 ml THF getropft, wobei ein Farbumschlag von dunkelrot nach schwarzgrün zu beobachten ist. Nach 2 h Rühren wird mit 200 ml Wasser unter Eiskühlung hydrolysiert und ausgeäthert. Waschen der Ätherphase mit $NaHCO_3$ -Lösung, Trocknen mit Na_2SO_4 , Abziehen des Äthers. Zur Lösung des schwarzen Rückstandes in

5 ml Benzol gibt man Al_2O_3 (Woelm, 10% H_2O), bis sie aufgesaugt ist, und zieht das Benzol ab. Das dunkelgrüne Feststoffgemenge wird nun in den Kopf einer mit Al_2O_3 (Woelm, 6% H_2O) in Pentan beschickten Chromatographiesäule (Weite 2 cm, Länge 80 cm) eingefüllt. Mit Pentan wird zunächst Nickelocen sowie nicht umgesetztes (3), mit Benzol anschließend (4) als dunkelgrüne Zone eluiert. Nach Abziehen des Benzols und Umkristallisation aus Äther/Pentan (1:3) unter Tiefkühlung erhält man 150 mg (6%) analysenreines (4).

Eingegangen am 13. August 1973 [Z 928]

[1] J. Müller u. H. Dörner, *Angew. Chem.* 85, 867 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 843 (1973).

[2] H. Brunner, *J. Organometal. Chem.* 14, 173 (1968).

[3] E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner u. H. O. Stahl, *Z. Naturforsch.* 10b, 598 (1955).

[4] H. D. Kaesz u. R. B. Saillant, *Chem. Rev.* 72, 231 (1972).

[5] G. Huttner u. H. Lorenz, *Chem. Ber.*, im Druck.

[6] H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman u. L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3273 (1968).

Direkte Synthese und Trennung diastereomerer Phosphan-Mangan-Komplexe^[*]

Von Henri Brunner und Wolfgang Rambold^[*]

Zur Darstellung diastereomerer Organometallverbindungen der Übergangselemente haben sich bisher folgende optisch aktive Hilfsstoffe als geeignet erwiesen: Das Mentholat-Ion $OC_{10}H_{19}$ ^[2,3], das Isocyanid $C\equiv NCH(CH_3)(C_6H_5)$ ^[3], das Amin $H_2NCH(CH_3)(C_6H_5)$ ^[4] sowie Chelat-Schiff-Basen des 2-Pyridinaldehyds und 2-Pyrrolaldehyd-Anions mit α -Phenyläthylamin^[3]. Da Phos-

phane ausgezeichnete Liganden in Übergangsmetallkomplexen niedriger Oxidationsstufe sind, sollten sich optisch aktive Phosphane für die direkte Einführung der Diastereomeriebeziehung universell anwenden lassen.

Bei der Umsetzung des aus (S)-(-)- $H_2NCH(CH_3)(C_6H_5)$ erhältlichen sekundärenamins (S)-(-)- $(CH_3)HNC-H(CH_3)(C_6H_5)$ ^[5] mit Diphenylchlorphosphan zum Phosphan (1) ist das Asymmetriezentrum nicht beteiligt;

[*] Prof. Dr. H. Brunner und Dipl.-Chem. W. Rambold
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31