

(= $\text{Ln}_6\text{I}_{12}\cdot\text{Ln}$) treten einzelne oktaedrische Ln_6 -Cluster auf, die in den metallreicheren Verbindungen zu unendlichen Strängen, Doppelsträngen oder Schichten verknüpft sind.

Bei der Suche nach neuen Verbindungstypen mit kondensierten Clustern fanden wir die Gadoliniumverbindung $\text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$, deren Aufbau in zweierlei Hinsicht überrascht: Einerseits liegt ein neuartiger Cluster aus zwei kondensierten Metall-Oktaedern vor; andererseits läßt sich bei dieser Verbindung erstmals eine Besetzung der Oktaederzentren in Cluster-Verbindungen von Lanthanoiden nachweisen.

Die Kristallstruktur besteht aus einer dichten Packung quasimolekularer $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}(\text{C}_2)_2$ -Cluster (Abb. 1). Das Gerüst des Clusters enthält zwei Gd_6 -Oktaeder ($d_{\text{Gd}-\text{Gd}} = 321$

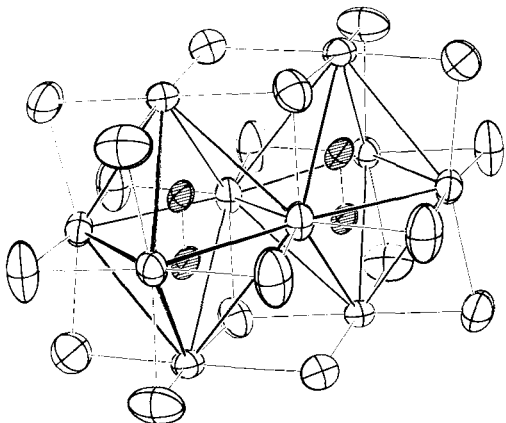


Abb. 1. „Dimerer“ $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ -Cluster. Die zum Doppeloktaeder gehörenden Metallatome sind durch starke Linien verbunden, die C-Atome sind schraffiert gezeichnet.

bis 409 pm), die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Die Cl-Atome befinden sich vor den (freien) Oktaederkanten wie in der bekannten M_6X_{12} -Anordnung ($d_{\text{Gd}-\text{Cl}} = 261$ bis 326 pm). Damit stellt der Doppel-Cluster den ersten Schritt einer Kondensation von Ln_6X_{12} -Clustern über Oktaederkanten dar, die bei Fortführung der Verknüpfung über *trans*-Kanten zu einer Reihe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}_{2+4n}\text{X}_{6+6n}$ führt (n = Zahl der Ln_6 -Oktaeder in der Kette). Von dieser Reihe waren bisher nur das Anfangs- ($n = 1$) und das Endglied ($n = \infty$) bekannt. Die unendliche Ln_2X_3 -Kette ist als Bauelement in den Verbindungen Tb_2Br_3 ^[2], Er_4I_3 ^[3] sowie den Strukturen vom Sc_5Cl_8 -Typ^[4] enthalten. Die *trans*-kantenverknüpfte Kette aus M_6X_{12} -Clustern tritt auch in NaMo_4O_6 auf^[5]. Zu dem Cluster Mo_6Y_{11} (Y = Chalkogen)^[6] mit zwei flächenverknüpften Mo_6Y_8 -Clustern ergeben sich enge Beziehungen.

Beide Oktaederzentren im $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}$ -Cluster sind von C_2 -Gruppen besetzt. Der Abstand $d_{\text{C}-\text{C}} = 146.5$ pm entspricht einer Bindungsordnung zwischen 1 und 2. Die Abstände $d_{\text{Gd}-\text{C}}$ betragen 221 pm zu den Oktaederspitzen und 248 bzw. 266 pm zu den Basisatomen. Eine vergleichbare, vom Ethan abgeleitete C_2 -Gruppe ($d_{\text{C}-\text{C}} = 148$ pm) ist in dem (niedrigsymmetrischen) zwölffatomigen Metallcluster der Verbindung $\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}$ gefunden worden^[7].

$\text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$ wird durch Schmelzelektrolyse von GdCl_3 in einem Graphittiegel (Gd-Anode, 1020 K, 700 mV) als schwarze, beim Zerreiben rötliche Kristalle erhalten^[8]. Die Verbindung kann auch nach $2\text{Gd}_2\text{Cl}_3 + \text{GdCl}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$ in verschweißten Ta-Kapseln bei 970 K synthetisiert werden. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse^[9a], Röntgenfluoreszenz- und -Strukturanalyse^[9b] gesichert.

Eingegangen am 13. Juli 1981 [Z 931]

- [1] A. Simon, Angew. Chem. 93, 23 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 1 (1981).
- [2] H. Maita, A. Simon, unveröffentlicht.
- [3] K. Berthel, A. Simon, J. Less-Common Met. 76, 41 (1980).
- [4] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. 100, 5039 (1978).
- [5] C. C. Torardi, R. E. McCarley, J. Am. Chem. Soc. 101, 3963 (1979).
- [6] A. Grütner, K. Yvon, R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, B. Seaber, Acta Crystallogr. B 35, 285 (1979).
- [7] V. G. Albano, P. Chini, S. Martinengo, M. Sansoni, D. S. Strumolo, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 459.
- [8] R. Masse, A. Simon, Mater. Res. Bull. 16, 1007 (1981).
- [9] a) Für die Elementaranalyse danken wir Dr. A. Meyer, Stuttgart; b) $\text{Gd}_5\text{Cl}_9\text{C}_2$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14), $a = 918.2(3)$, $b = 1612.0(5)$, $c = 1288.6(4)$ pm, $\beta = 119.86(2)^\circ$, $Z = 4$; $R = 0.026$ für 3539 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

$[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12})_3]^{2-}$: Die erste synthetische dreikernige Eisen-Schwefel-Clusterverbindung

Von Gerald Henkel, Wolfgang Tremel und Bernt Krebs^[*]

Vorläufige Ergebnisse einer Röntgen-Strukturanalyse von Stout et al.^[1] sowie Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen von Emptage et al.^[2] an einem erstmals von Shethna^[3] sowie Yoch und Arnon^[4] vor etwa 10 Jahren beschriebenen ferredoxinartigen Eisen-Schwefel-Protein („Eisen-Schwefel-Protein III“) aus *A. vinelandii* lassen vermuten, daß das Zentrum mit dem niedrigen Redoxpotential von -420 mV einen neuartigen dreikernigen Clustertyp repräsentiert.

Stout et al.^[1] interpretieren diesen Cluster als $3\text{Fe}-3\text{S}$ -Zentrum, dessen Struktur von der dimeren Fe_2S_2 -Einheit der $2\text{Fe}-2\text{S}$ -Ferredoxine durch Einschub einer verzerrt-planaren FeS_4 -Gruppe abgeleitet werden kann.

Wir berichten über einen neuen dreikernigen Eisen-Schwefel-Cluster mit tetraedrischer Koordination der Fe-Atome, welcher als Anion $\text{Fe}_3\text{S}(\text{SRS})_3^{2-}$ in der Verbindung $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Fe}_3\text{S}_7\text{C}_{30}\text{H}_{36}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (1) erstmals isoliert werden konnte und dem bisher noch nicht bekannten mittleren Glied in der Reihe der tetraedrisch koordinierten Fe-S-Clusterverbindungen ($\text{Fe}_n\text{S}_{4+n})^{2-}$ ($n = 2, 3, 4$) mit cubanaloger Struktur des Endglieds entspricht.

Die Verbindung (1) wird durch Reaktion von 1,2-Bis(mercaptomethyl)-4,5-dimethylbenzol und Natriummethanolat mit Eisen(III)-chlorid und *p*-Thiokresol in wasserfreiem Methanol bei anschließender Fällung mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ als schwarzbraune Kristalle erhalten.

Die Struktur von (1) wurde aus Einkristall-Diffraktometerdaten (Syntex $\text{P}2_1$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ - θ -Scan, 4016 symmetrieeunabhängige Reflexe, $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$, $T = -133^\circ\text{C}$) bestimmt und bis $R = 0.068$ verfeinert (Abb. 1). (1) kristallisiert mit zwei Formeleinheiten in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den bei -133°C bestimmten Gitterkonstanten $a = 10.226(3)$, $b = 16.505(4)$, $c = 16.777(5)$ Å, $\alpha = 81.97(3)$, $\beta = 73.69(3)$, $\gamma = 86.59(3)^\circ$.

Der Aufbau des Fe-S-Zentrums leitet sich aus der $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4$ -Cubanstruktur durch Nichtbesetzung einer der vier Tetraederpositionen des Eisens ab. Die Fe-Atome bilden ein vollständig gebundenes Dreieck und sind jeweils verzerrt tetraedrisch von einem „anorganischen“ S-Atom, das alle drei Fe-Atome verbrückt, und weiteren drei Mercapto-S-Atomen umgeben, von denen zwei leicht asymmetrische Brücken zu den benachbarten Fe-Atomen bilden.

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. W. Tremel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Die mittleren Längen äquivalenter Fe—S-Bindungen sind 2.303 Å (Fe1—S1, Fe2—S1, Fe3—S1), 2.345 Å (Fe1—S2, Fe2—S3, Fe3—S4), 2.350 Å (Fe1—S4, Fe2—S2,

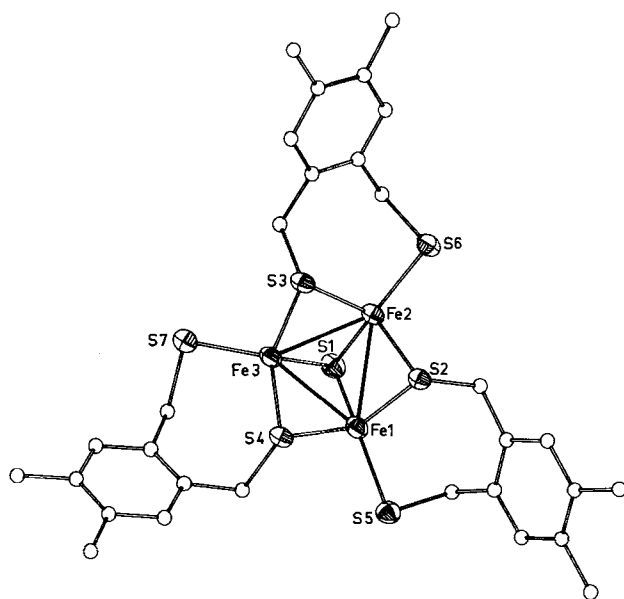


Abb. 1. Struktur des $[\text{Fe}_3\text{S}(\text{S}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12})]^{2-}$ -Ions in Kristallen von (1) mit Schwingungsellipsoiden des zentralen Fe_3S_7 -Gerüsts (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Fe3—S3) und 2.293 Å (Fe1—S5, Fe2—S6, Fe3—S7) mit Standardabweichungen der Einzelwerte von 0.004 Å. Der mittlere Abstand der Fe-Atome des Clusters beträgt 2.799 Å und liegt damit im oberen Bereich der Fe—Fe-Abstände, wie sie in den Zentren der 4Fe-4S- und 2Fe-2S-Ferredoxine^[5] und deren synthetischer Analoga – z. B. 2.746 Å in $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SC}_7\text{H}_7)_4]$ (2)^[6] und 2.698 Å in $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ (3)^[7] – beobachtet wurden. Sowohl im Falle des Zweikern- als auch des Vierkernclusters ist auf die Bedeutung der Metall-Metall-Wechselwirkungen hingewiesen worden^[6,7]. Bei Berücksichtigung der formalen Oxidationsstufe des Eisens (+2 in (1), +2.5 in (2) und +3 in (3)) wird eine etwa lineare Korrelation zwischen Oxidationsstufe und Metall-Metall-Abstand deutlich.

Das IR-Spektrum von (1) zeigt drei schlecht aufgelöste Fe—S-Schwingungsbanden bei 355, 320 und 298 cm^{-1}

Die zentrale Fe_3S_7 -Einheit von (1) mit den sechs potentiellen Verknüpfungsstellen ist das erste Modell für dreikernige Eisen-Schwefel-Zentren in Proteinen, deren Existenz erst in jüngster Zeit nachgewiesen werden konnte^[1,2]. Die Vermutung allgemeinerer Bedeutung dreikerniger Eisen-Schwefel-Zentren für biologische Prozesse wird gestützt durch Ergebnisse von Untersuchungen an Aconitase^[2,8] und Ferredoxin aus *Desulfovibrio gigas*^[2].

Eingegangen am 30. April 1981 [Z 935]

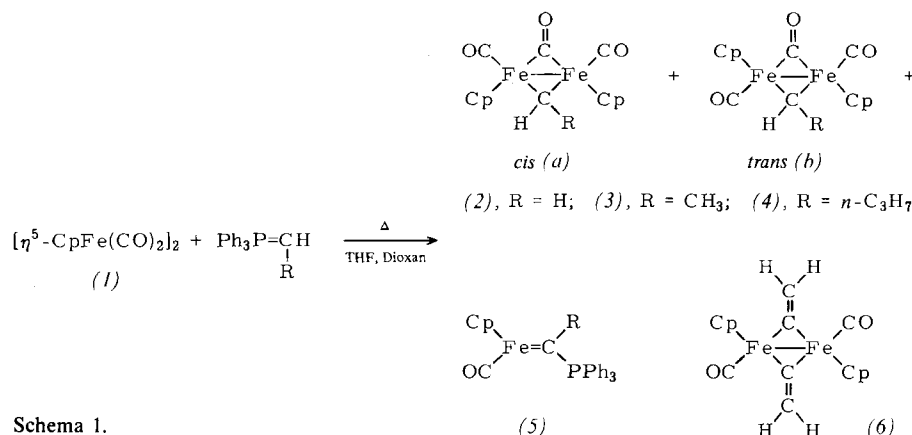
- [1] C. D. Stout, D. Ghosh, V. Pattabhi, A. H. Robbins, J. Biol. Chem. 255, 1797 (1980).
- [2] M. H. Emptage, T. A. Kent, B. H. Huynh, J. Rawlings, W. H. Orme-Johnson, E. Muenck, J. Biol. Chem. 255, 1793 (1980).
- [3] Y. I. Shethna, Biochim. Biophys. Acta 205, 58 (1970).
- [4] D. C. Yoch, D. I. Arnon, J. Biol. Chem. 247, 4514 (1972).
- [5] W. Lovenberg: Iron Sulfur Proteins, Bd. 1 und 3, Academic Press, New York 1973 bzw. 1976.
- [6] B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 3523 (1973).
- [7] J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 97, 1032 (1975).
- [8] D. M. Kurtz, R. H. Holm, F. J. Ruzicka, H. Beinert, C. J. Coles, T. P. Singer, J. Biol. Chem. 254, 4967 (1979).

Neuartige Reaktionen von Phosphor-Yliden mit Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexen: Präparativer Zugang zu μ -Alkyliden-Komplexen und unerwartete Acylierungen^[**]

Von Richard Korswagen, Reinhold Alt, Dieter Speth und Manfred L. Ziegler^[*]

Phosphor-Ylide $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'\text{R}''$ erweisen sich bei ihren Reaktionen mit Metallkomplexen erstaunlich vielseitig. Im wesentlichen konnten bisher drei Reaktionstypen unterschieden werden: 1. Ligandenaustausch unter Bildung von Produkten, in denen das Ylid-Kohlenstoffatom als σ -Donor fungiert^[1]; 2. Ligandenaustausch und Umylidierung, wobei formal ein Wasserstoffatom am Ylid-Kohlenstoff durch eine metallorganische Gruppe ersetzt wird^[2]; 3. periphere Ligandenreaktionen, an denen CO-Gruppen des Komplexes beteiligt sind^[3]. Wir haben nun zwei weitere Reaktionstypen bei Umsetzungen von Phosphor-Yliden mit metallorganischen Substraten gefunden.

Bei der Umsetzung des Eisenkomplexes (1) mit Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ (Schema 1)



Schema 1.

(KBr-Preßling). Vorläufige Ergebnisse aus Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen ($IS=0.58 \text{ mm s}^{-1}$, $EQ=3.08 \text{ mm s}^{-1}$, $T=293 \text{ K}$) zeigen gute Übereinstimmung mit den an tetraedrisch koordinierten Eisen(II)-Schwefel-Komplexen^[5] gefundenen Werten.

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. R. Korswagen, cand. chem. R. Alt, cand. chem. D. Speth
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.