

(=Ln₆I₁₂·Ln) treten einzelne oktaedrische Ln₆-Cluster auf, die in den metallreicherem Verbindungen zu unendlichen Strängen, Doppelsträngen oder Schichten verknüpft sind.

Bei der Suche nach neuen Verbindungstypen mit kondensierten Clustern fanden wir die Gadoliniumverbindung Gd₅Cl₉C₂, deren Aufbau in zweierlei Hinsicht überrascht: Einerseits liegt ein neuartiger Cluster aus zwei kondensierten Metall-Octaedern 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 Gd₁₀Cl₁₈(C₂)₂-Cluster (Abb. 1). Das Gerüst des Clusters enthält zwei Gd₆-Oktaeder ($d_{Gd-Gd} = 321$

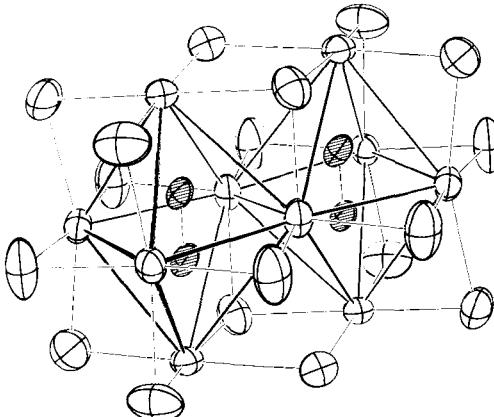


Abb. 1. „Dimerer“ Gd₁₀Cl₁₈C₂-Cluster. Die zum Doppeloktaeder gehörenden Metallatome sind durch starke Linien verbunden, die C-Atome sind schraffiert gezeichnet.

bis 409 pm), die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Die Cl-Atome befinden sich vor den (freien) Oktaederkanten wie in der bekannten M₆X₁₂-Anordnung ($d_{Gd-Cl} = 261$ bis 326 pm). Damit stellt der Doppel-Cluster den ersten Schritt einer Kondensation von Ln₆X₁₂-Clustern über Oktaederkanten dar, die bei Fortführung der Verknüpfung über trans-Kanten zu einer Reihe der allgemeinen Zusammensetzung Ln_{2+4n}X_{6+6n} führt (n = Zahl der Ln₆-Oktaeder in der Kette). Von dieser Reihe waren bisher nur das Anfangs- (n = 1) und das Endglied (n = ∞) bekannt. Die unendliche Ln₂X₃-Kette ist als Bauelement in den Verbindungen Tb₂Br₃^[2], Er₂I₅^[3] sowie den Strukturen vom Sc₅Cl₈-Typ^[4] enthalten. Die trans-kantenverknüpfte Kette aus M₆X₁₂-Clustern tritt auch in NaMo₄O₆ auf^[5]. Zu dem Cluster Mo₉Y₁₁ (Y = Chalkogen)^[6] mit zwei flächenverknüpften Mo₆Y₈-Clustern ergeben sich enge Beziehungen.

Beide Oktaederzentren im Gd₁₀Cl₁₈-Cluster sind von C₂-Gruppen besetzt. Der Abstand $d_{C-C} = 146.5$ pm entspricht einer Bindungsordnung zwischen 1 und 2. Die Abstände d_{Gd-C} betragen 221 pm zu den Oktaederspitzen und 248 bzw. 266 pm zu den Basisatomen. Eine vergleichbare, vom Ethan abgeleitete C₂-Gruppe ($d_{C-C} = 148$ pm) ist in dem (niedrigsymmetrischen) zwölfatomigen Metallcluster der Verbindung Rh₁₂C₂(CO)₂₅ gefunden worden^[7].

Gd₅Cl₉C₂ wird durch Schmelzelektrolyse von GdCl₃ in einem Graphittiegel (Gd-Anode, 1020 K, 700 mV) als schwarze, beim Zerreiben rötliche Kristalle erhalten^[8]. Die Verbindung kann auch nach 2Gd₂Cl₃ + GdCl₃ + 2C → Gd₅Cl₉C₂ 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. Mattausch, A. Simon, unveröffentlicht.
- [3] K. Berroth, 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. Grüttner, K. Yvon, R. Chevrel, M. Potel, M. Sergent, B. Seeber, 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) Gd₅Cl₉C₂ kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), $a = 918.2(3)$, $b = 1612.0(5)$, $c = 1288.6(4)$ pm, $\beta = 119.86(2)$ °, $Z = 4$; $R = 0.026$ für 3539 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

[Fe₃S(S₂C₁₀H₁₂)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 Shehna^[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 3Fe-3S-Zentrum, dessen Struktur von der dimeren Fe₂S₂-Einheit der 2Fe-2S-Ferredoxine durch Einschub einer verzerrt-planaren FeS₄-Gruppe abgeleitet werden kann.

Wir berichten über einen neuen dreikernigen Eisen-Schwefel-Cluster mit tetraedrischer Koordination der Fe-Atome, welcher als Anion Fe₃S(SRS)₃²⁻ in der Verbindung [(C₂H₅)N]₂[Fe₃S₇C₁₀H₃₆]₃·CH₃OH (1) erstmals isoliert werden konnte und dem bisher noch nicht bekannten mittleren Glied in der Reihe der tetraedrisch koordinierten Fe-S-Clusterverbindungen (Fe_nS_{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 (C₂H₅)₄NCl als schwarzbraune Kristalle erhalten.

Die Struktur von (1) wurde aus Einkristall-Diffraktometerdaten (Syntex P2₁, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ-θ-Scan, 4016 symmetrieeunabhängige Reflexe, $2\theta_{max} = 44$ °, $T = -133$ °C) bestimmt und bis $R = 0.068$ verfeinert (Abb. 1). (1) kristallisiert mit zwei Formeleinheiten in der triklinen Raumgruppe P1 mit den bei –133 °C bestimmten Gitterkonstanten $a = 10.226(3)$, $b = 16.505(4)$, $c = 16.777(5)$ Å, $\alpha = 81.97(3)$, $\beta = 73.69(3)$, $\gamma = 86.59(3)$ °.

Der Aufbau des Fe-S-Zentrums leitet sich aus der Fe₄S₄(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,

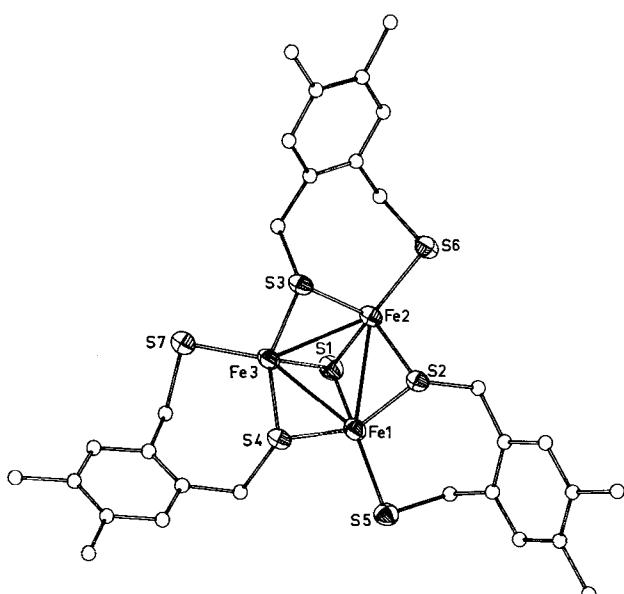


Abb. 1. Struktur des $[Fe_3S(S_2C_{10}H_{12})_3]^{2-}$ -Ions in Kristallen von (1) mit Schwingungsellipsoiden des zentralen Fe_3S -Gerüsts (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

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 $(Et_4N)_2[Fe_4S_4(SC_7H_7)_4]$ (2)^[6] und 2.698 Å in $(Et_4N)_2[Fe_2S_2(S_2C_8H_8)_2]$ (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]

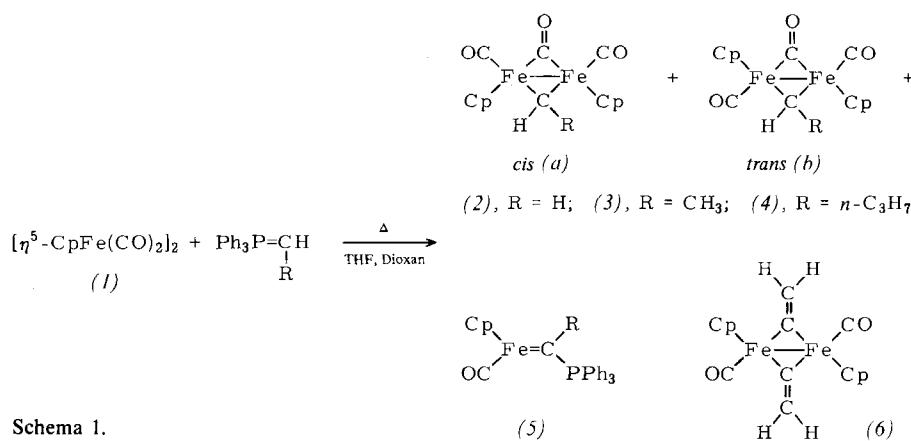
- [1] C. D. Stout, D. Ghosh, V. Pattabhi, A. H. Robbins, J. Biol. Chem. 255, 1797 (1980).
 - [2] M. H. Emptage, T. A. Kent, B. H. Huynh, J. Rawlings, W. H. Orme-Johnson, E. Muenck, J. Biol. Chem. 255, 1793 (1980).
 - [3] Y. I. Shethna, Biochim. Biophys. Acta 205, 58 (1970).
 - [4] D. C. Yoch, D. I. Arnon, 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 $R_3P=CR'R''$ 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 Ylidinen Ph₃P=CHR (Schema 1)



Schema 1.

(KBr-Preßling). Vorläufige Ergebnisse aus Möbbauer-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.