

Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 1.42(3), C1-C5 1.49(4), C2-C3 1.56(3), C3-C4 1.54(3), C4-C5 1.48(4), C6-C7 1.57(4), C6-C10 1.54(3), C7-C8 1.50(2), C8-C9 1.54(2), C9-C10 1.53(4).

Eingegangen am 27. März,  
in veränderter Fassung am 7. Juni 1984 [Z 781]

- [1] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1190.  
[2] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, T. C. Wright, *Organometallics* 2 (1983) 1691.  
[3] 2:  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.3$  (s, 36 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 6.2 (br. s, 4 H, H-4,4',5,5'), 6.4 (br. s, 2 H, H-2,2').  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 119.4$  (s, C-4,4',5,5'), 125.5 (s, C-2,2'), 26.2 (s, C-1,1',3,3').  
[4] 3: Monoklin (aus *n*-Hexan), Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z=2$ ;  $a=10.566(8)$ ,  $b=18.24(3)$ ,  $c=10.621(4)$  Å,  $\beta=100.21(5)^\circ$ ,  $V=2014$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=1.133$  g/cm $^3$ ;  $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  Å),  $\mu=8.3$  cm $^{-1}$ ; 3417 unabhängige Reflexe, davon 1673 mit  $I > 2.5\sigma(I)$ . Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, Verfeinerung mit der Methode kleinster Quadrate (Vollmatrix). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden lokalisiert; Verfeinerung bis  $R=0.132$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50931, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[5] P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994.  
[6] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 925.  
[7] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.

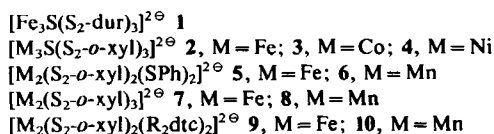
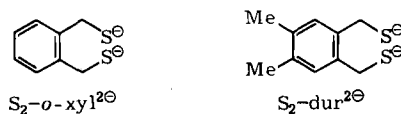
## Thiolat-Chemie der Eisengruppenelemente: Synthese und Struktur der Komplexe $[\text{Co}_2(\text{o}-(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$ und $[\text{Ni}_3(\text{o}-(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_4]^{2-}$

Von Wolfgang Tremel, Bernt Krebs und Gerald Henkel\*

Aus dem Reaktionssystem  $\text{MCl}_2/\text{X}/\text{Y}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{X}=\text{o-Xylol-}\alpha,\alpha'$ -dithiolat ( $\text{S}_2\text{-o-xy}^{2-}$ ), Durol- $\alpha,\alpha'$ -dithiolat ( $\text{S}_2\text{-dur}^{2-}$ );  $\text{Y}=\text{S}^{2-}$ , S,  $\text{SPh}^-$ ,  $\text{S}_2\text{-o-xy}^{2-}$ , 1,1-Dithiolat) konnten die Dreikerncluster 1-4<sup>[1,2]</sup> sowie die Thiolat-Ionen 5 und 7<sup>[2,3]</sup> isoliert werden, das heißt sowohl gemischte Metall-Thiolat-Sulfide als auch reine Metall-Thiolate. Komplexe, die neben Thiolat- noch  $\text{S}_n^{2-}$ -Liganden ( $n \geq 2$ ) enthalten, sind bisher unbekannt<sup>[15]</sup>.

[\*] Dr. G. Henkel, Dr. W. Tremel, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Das  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Gerüst von 1 und 2 interessiert neben dem analogen Fragment aus dem gemischtvalenten Cluster  $[\text{Fe}_6\text{S}_9(\text{SR})_2]^{4-}$ <sup>[4]</sup> als Strukturmodell der Zentren in  $[\text{3Fe-4S}]$ -Proteinen<sup>[5]</sup>. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Mangan führte zunächst zur Synthese der zu 5 und 7 analogen Mangankomplexe 6 bzw. 8<sup>[6]</sup>. Die Thiophenolat-Spezies 5 und 6 können zu den Anionen 9 bzw. 10 ( $\text{R}_2\text{dtc}^-$  = Dialkylthiocarbamat) derivatisiert werden<sup>[7]</sup>, in denen die einzählige  $\text{PhS}^-$ -Gruppe durch eine zweizählige  $\text{R}_2\text{dtc}^-$ -Gruppe ersetzt ist. Außerdem gelang uns die Isolierung der neuen Thiolat-Ionen  $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{-o-xy})_3]^{2-}$  11 und  $[\text{Ni}_3(\text{S}_2\text{-o-xy})_4]^{2-}$  13.

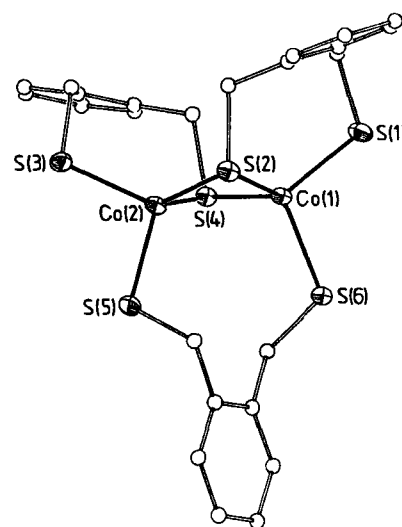
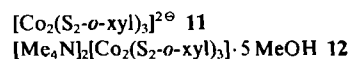


Abb. 1. Struktur des Anions 11 im Kristall von 12 mit Schwingungsellipsoiden der Co- und S-Atome (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome,  $-130^\circ\text{C}$ ). Wichtige Abstände [Å]:  $\text{Co1}\dots\text{Co2}$  2.786(1),  $\text{S1}\dots\text{S3}$  6.629(3),  $\text{S5}\dots\text{S6}$  4.264(3),  $\text{Co1-S1}$  2.271(2),  $\text{Co1-S2}$  2.294(2),  $\text{Co1-S4}$  2.290(2),  $\text{Co1-S6}$  2.308(2),  $\text{Co2-S3}$  2.261(2),  $\text{Co2-S2}$  2.310(2),  $\text{Co2-S4}$  2.299(2),  $\text{Co2-S5}$  2.306(2); Winkelbereiche  $^\circ$ :  $\text{S-Co-S}$  99.77(8) bis 122.20(8);  $\text{Co-S-Co}$  74.47(7) und 74.74(7).

Das mit 7 isostrukturelle zweikernige Anion 11 (Abb. 1) entsteht bei der Reaktion von  $\text{CoCl}_2$  mit  $\text{S}_2\text{-o-xy}^{2-}$  (im Verhältnis 2:3) in Methanol und fällt nach Zugabe von  $\text{Me}_4\text{NCl}$  als kristallines Salz 12 aus<sup>[8,9]</sup>. Das  $\text{Co}_2\text{S}_6$ -Zentrum von 11 besteht als Ausschnitt des  $\text{M}_3\text{S}_7$ -Zentrums von 1, 2 oder 3 aus kantenverknüpften  $\text{MS}_4$ -Tetraedern, wobei eine der drei  $\text{S}_2\text{-o-xy}^{2-}$ -Gruppen nicht als Chelatligand fungiert, sondern das  $\text{Co}_2\text{S}_4$ -Fragment henkelartig überspannt. Die S-Atome dieser Gruppe besetzen somit gegenüberliegende terminale Koordinationsstellen des  $\text{Co}_2\text{S}_6$ -Zentrums. Der starre 1,4-Dithiolatligand kann eine ebene  $\text{Co}_2(\mu\text{-S})_2$ -Einheit nicht überbrücken. Der  $\text{S5}\dots\text{S6}$ -Abstand innerhalb dieses Liganden bewirkt mit 4.264(3) Å eine Faltung dieser Einheit entlang des  $\text{S2}\dots\text{S4}$ -Vektors

und eine damit gekoppelte Vergrößerung des Abstandes der korrespondierenden terminalen Atome S1...S3 auf 6.629(3) Å. Die Faltung der  $M_2(\mu-S)_2$ -Einheit in 7 und 11 führt gegenüber vergleichbaren Komplexen mit ebener  $M_2(\mu-S)_2$ -Einheit<sup>[2,10]</sup> zu einer signifikanten Verkürzung des Metall-Metall-Abstandes um ca. 0.1 Å. Der mittlere M-S bzw. M-M-Abstand in 11 ist mit 2.292 bzw. 2.786 Å entsprechend der Summe der Ionenradien ( $Co^{II}$  0.72,  $Fe^{II}$  0.77 Å<sup>[11]</sup>) um ca. 0.04 bzw. 0.09 Å kürzer als im analogen Fe-Komplex 7. Prinzipiell sind bei Komplexen mit gewinkelten  $M(\mu-SR)_2M$ -Einheiten drei Isomere möglich. Wegen der limitierenden Geometrie der  $S_2$ -o-xylyl<sup>2-</sup>-Liganden gehören 7 und 11 dem seltenen *syn-exo*-Typ an<sup>[12]</sup>.

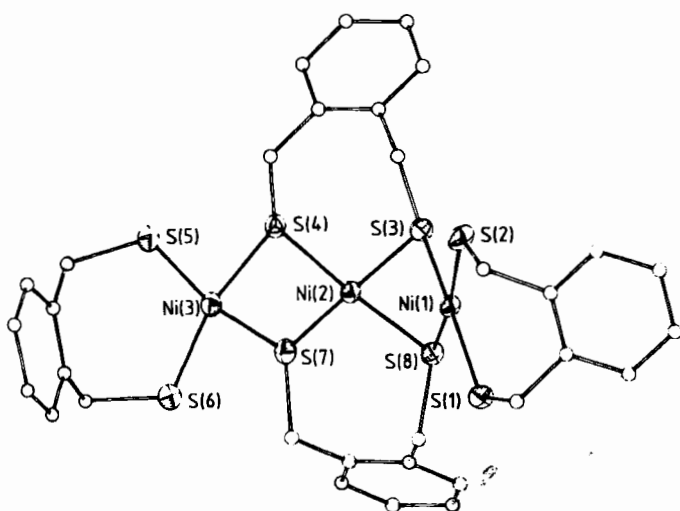
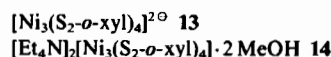


Abb. 2. Struktur des Anions 13 im Kristall von 14 mit Schwingungsellipsoiden der Ni- und S-Atome (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome,  $-130^\circ C$ ). Wichtige Abstände [Å]: Ni1...Ni2 3.131(1), Ni2...Ni3 3.016(1), S3...S8 2.687(2), S4...S7 2.735(2), Ni1-S1 2.185(2), Ni1-S2 2.177(2), Ni1-S3 2.228(2), Ni1-S8 2.226(2), Ni2-S3 2.206(2), Ni2-S4 2.193(2), Ni2-S7 2.208(2), Ni2-S8 2.192(2), Ni3-S5 2.185(2), Ni3-S6 2.193(2), Ni3-S4 2.219(2), Ni3-S7 2.229(2); Winkelbereiche [°]: Ni1...Ni2...Ni3 131.34(4), S-Ni-S(*cis*) 74.22(7) bis 105.19(8), S-Ni-S(*trans*) 164.01(8) bis 173.34(8), Ni-S-Ni 85.66(7) bis 90.26(7).

Bei Umsetzungen von  $NiCl_2$  mit  $S_2$ -o-xylyl<sup>2-</sup> im Verhältnis 1:2 bis 1:4 in Methanol entsteht das dreikernige Clusteranion 13 (Abb. 2), das als Salz 14 kristallisiert<sup>[8,9]</sup> und dessen Metall-Schwefel-Gerüst dem entsprechenden Ausschnitt aus dem cyclischen Komplex  $[Ni(SET)_2]_6$ <sup>[13]</sup> ähnelt. Die drei Ni-Atome in 13 sind im Winkel von 131.34(4)° angeordnet, wobei vier der acht S-Atome über der Ebene der Metallatome, die anderen vier darunter angeordnet sind. Jedes Ni-Atom ist annähernd quadratisch-planar koordiniert. Im Zentrum des Clusters ist Ni2 von den S-Atomen zweier Chelatliganden im Abstand von 2.200 Å (Mittelwert) umgeben, die als  $\mu_2$ -Substituenten Brücken der Länge 2.226 Å (Mittelwert) zu den endständigen Ni-Atomen bilden. Die Koordination dieser Metallzentren wird durch die S-Atome terminal gebundener Chelatliganden vervollständigt (mittlerer Ni-S-Abstand: 2.185 Å). Wie 11 ist auch 13 entlang der S...S-Vektoren der  $M_2(\mu-S)_2$ -Einheiten gefaltet, wobei die Abstände S4...S7 (2.735(2) Å) und S3...S8 (2.687(2) Å) auffällig kurz sind. Hier könnten Wechselwirkungen vorliegen, die auf oxidativer S...S-Kopplung beruhen und mit partieller Metallreduktion einhergehen<sup>[12]</sup>. Die Ni-Ni-Abstände liegen außerhalb des Be-

reichs für direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen. Die Ni-S-Ni-Valenzwinkel sind etwa so groß wie im cyclischen  $[Ni(SET)_2]_6$ <sup>[13]</sup>.

Somit ergibt sich, daß bei den mehrkernigen Thiolat- und Thiolat-Sulfid-Komplexen der elektronenreichen zweiwertigen Übergangsmetalle zum Teil ausgeprägte strukturelle Analogien bestehen.

Eingegangen am 19. März,  
 ergänzt am 25. Mai 1984 [Z 764]

- [1] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1033; K. S. Hagen, G. Christou, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 309; G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 318; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 307; W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta Lett.* 80 (1983) 31.
- [2] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 319; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 323.
- [3] R. W. Lane, J. A. Ibers, R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 84; aus einer Fußnote in [10] geht hervor, daß es sich bei der von Lane et al. beschriebenen Verbindung der Zusammensetzung  $[Fe_2(S_2-o-xylyl)_4]^{2-}$  um ein Isomer von 7 handelt.
- [4] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489; H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* 23 (1984), im Druck; G. Christou, M. Sabat, J. A. Ibers, R. H. Holm, *ibid.* 21 (1982) 3518; K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3905.
- [5] M. K. Johnson, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro, J. A. Fee, W. V. Sweeney, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6671.
- [6] K. Greiwe, B. Krebs, G. Henkel, unveröffentlicht.
- [7] W. Tremel, K. Greiwe, B. Krebs, G. Henkel, unveröffentlicht; G. Henkel, W. Tremel, U. Kuhlmann, B. Krebs, *Int. Conf. Coord. Chem.* 21st 1980, Abstr. 351.
- [8] Arbeitsvorschriften (alle Arbeiten unter  $N_2$  in entgastem Lösungsmittel): 12: Zu einer Lösung von 4.76 g (20 mmol)  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  in 50 mL Methanol tropft man eine Lösung von 1.38 g (60 mmol) Natrium und 5.10 g (30 mmol) o-Xyldithiol in 60 mL Methanol. Man rührt über Nacht, engt bei Raumtemperatur im Vakuum auf ca. 70% des Volumens ein, versetzt mit 2.20 g (20 mmol) festem  $Me_4NCl$  und kühlt auf  $-30^\circ C$  ab. Nach einigen Tagen scheiden sich grünbraune Kristalle von 12 ab, Ausbeute 4.6 g (55%). 14: Zu einer Suspension von 3.91 g (30 mmol)  $NiCl_2$  in 50 mL Methanol wird eine Lösung von 1.38 g (60 mmol) Natrium und 5.1 g (30 mmol) o-Xyldithiol in 60 mL Methanol gegeben. Behandelt man den Primärschlag mit einer Lösung von 0.69 g (30 mmol) Natrium und 3.1 mL (30 mmol) Thiophenol in 50 mL Methanol, erhält man eine schwarzbraune Lösung, aus der sich nach Zugabe von 4.97 g (30 mmol)  $Et_4NCl$  im Verlauf einiger Tage schwarze Kristalle von 14 abscheiden. 14 läßt sich aus Dimethylformamid/MeOH umkristallisieren, Ausbeute: 2.7 g (37%);  $\lambda(e)$  [nm]: 356 (14900), 423 (8000).
- [9] Kristallstrukturanalysen: 12:  $P2_1/n$ ,  $a = 13.651(3)$ ,  $b = 15.629(3)$ ,  $c = 22.552(5)$  Å,  $\beta = 105.18(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.332$  g  $cm^{-3}$ ,  $\mu(MoK\alpha) = 10.4$   $cm^{-1}$ , 7322 Reflexe, 4921 beobachtet ( $F_o > 3.92\sigma(F_o)$ ); isotyp mit  $[Me_4N]_2[Fe_2(S_2-o-xylyl)_4] \cdot 5 MeOH$  [2]; 453 Variable;  $R(R_w) = 0.066$  (0.064). 14:  $P1$ ,  $a = 13.131(3)$ ,  $b = 15.148(4)$ ,  $c = 16.694(4)$  Å,  $\alpha = 110.26(3)$ ,  $\beta = 99.41(3)$ ,  $\gamma = 110.25(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.409$  g  $cm^{-3}$ ,  $\mu(MoK\alpha) = 13.4$   $cm^{-1}$ , 8497 Reflexe, 6777 beobachtet (siehe oben), 586 Variable,  $R(R_w) = 0.058$  (0.059). Syntex-P2-Vierkreisdiffraktometer; Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2 $\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ ;  $-130^\circ C$ ; empirische Absorptionskorrekturen; Verfeinerung der Nicht-H-Atome (mit Ausnahme fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle) mit anisotropen Temperaturfaktoren (Block-Diagonalmatrix-Least-Squares); H-Atome berechnet oder aus Differenz-Fourier-Synthesen, alle H-Atomkoordinaten fixiert ( $B = 5.0$  Å<sup>2</sup>). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50963 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5496.
- [11] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [12] J. P. Fackler, Jr., *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 55.
- [13] P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel, B. C. Crosse, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5251; E. W. Abel, B. C. Crosse, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1377.
- [14] Lane et al. beschreiben einen Komplex  $[Et_4N]_2[Ni_2(S_2-o-xylyl)_4]$  [3], der auf ähnlichem Wege erhalten wurde. Er unterscheidet sich von 13 jedoch in seinen spektroskopischen Eigenschaften.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (13. Juli 1984): Mit der Synthese des röntgenographisch charakterisierten Komplexsalzes  $(PPh_4)_2[Ni_4(S_2)(SCH_2CH_2S)_4] \cdot MeOH$  gelang uns inzwischen der Zugang zum ersten gemischten Thiolat-Disulfid-Komplexanion.