

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: <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.3 (s, 36 H, Me<sub>3</sub>Si), 6.2 (br. s, 4 H, H-4,4',5,5'), 6.4 (br. s, 2 H, H-2,2'). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (20 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 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<sub>1</sub>, Z = 2; a = 10.566(8), b = 18.24(3), c = 10.621(4) Å, β = 100.21(5)°, V = 2014 Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.133 g/cm<sup>3</sup>; 2° < 2θ < 50° (MoKα, λ = 0.71069 Å), μ = 8.3 cm<sup>-1</sup>; 3417 unabhängige Reflexe, davon 1673 mit I > 2.5σ(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.

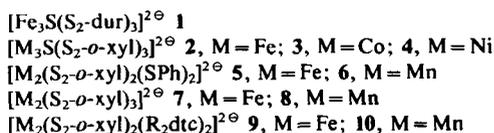
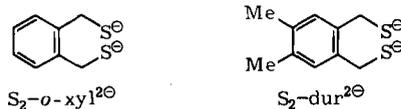
### Thiolat-Chemie der Eisengruppenelemente: Synthese und Struktur der Komplexe [Co<sub>2</sub>{o-(SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}]<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> und [Ni<sub>3</sub>{o-(SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}]<sub>4</sub><sup>2⊖\*\*</sup>

Von Wolfgang Tremel, Bernt Krebs und Gerald Henkel\*

Aus dem Reaktionssystem MCl<sub>2</sub>/X/Y {M = Fe, Co, Ni; X = *o*-Xylo- $\alpha,\alpha'$ -dithiolat (S<sub>2</sub>-*o*-xyl)<sup>2⊖</sup>, Durol- $\alpha,\alpha'$ -dithiolat (S<sub>2</sub>-dur<sup>2⊖</sup>); Y = S<sup>2⊖</sup>, S, SPh<sup>⊖</sup>, S<sub>2</sub>-*o*-xyl<sup>2⊖</sup>, 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 S<sub>n</sub><sup>⊖</sup>-Liganden (n ≥ 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 Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Gerüst von 1 und 2 interessiert neben dem analogen Fragment aus dem gemischtvalenten Cluster [Fe<sub>6</sub>S<sub>9</sub>(SR)]<sup>4⊖</sup> als Strukturmodell der Zentren in [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 (R<sub>2</sub>dtc<sup>⊖</sup> = Dialkyldithiocarbamat) derivatisiert werden<sup>[7]</sup>, in denen die einzählige PhS<sup>⊖</sup>-Gruppe durch eine zweizählige R<sub>2</sub>dtc<sup>⊖</sup>-Gruppe ersetzt ist. Außerdem gelang uns die Isolierung der neuen Thiolat-Ionen [Co<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>-*o*-xyl)]<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> 11 und [Ni<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>-*o*-xyl)]<sub>4</sub><sup>2⊖</sup> 13.

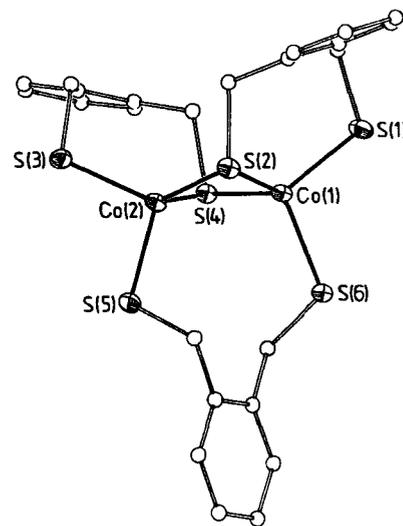
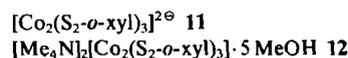


Abb. 1. Struktur des Anions 11 im Kristall von 12 mit Schwingungsellipsoiden der Co- und S-Atome (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, -130°C). Wichtige Abstände [Å]: Co1...Co2 2.786(1), S1...S3 6.629(3), S5...S6 4.264(3), Co1-S1 2.271(2), Co1-S2 2.294(2), Co1-S4 2.290(2), Co1-S6 2.308(2), Co2-S3 2.261(2),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

Das mit 7 isostrukturelle zweikernige Anion 11 (Abb. 1) entsteht bei der Reaktion von CoCl<sub>2</sub> mit S<sub>2</sub>-*o*-xyl<sup>2⊖</sup> (im Verhältnis 2:3) in Methanol und fällt nach Zugabe von Me<sub>4</sub>NCl als kristallines Salz 12 aus<sup>[8,9]</sup>. Das Co<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Zentrum von 11 besteht als Ausschnitt des M<sub>3</sub>S<sub>7</sub>-Zentrums von 1, 2 oder 3 aus kantenverknüpften MS<sub>4</sub>-Tetraedern, wobei eine der drei S<sub>2</sub>-*o*-xyl<sup>2⊖</sup>-Gruppen nicht als Chelatligand fungiert, sondern das Co<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fragment henkelartig überspannt. Die S-Atome dieser Gruppe besetzen somit gegenüberliegende terminale Koordinationsstellen des Co<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Zentrums. Der starre 1,4-Dithiolatligand kann eine ebene Co<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>-Einheit nicht überbrücken. Der S5...S6-Abstand innerhalb dieses Liganden bewirkt mit 4.264(3) Å eine Faltung dieser Einheit entlang des S2...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  $S_2-o-xyI$ <sup>2-</sup>-Liganden gehören **7** und **11** dem seltenen *syn-exo*-Typ an<sup>[12]</sup>.

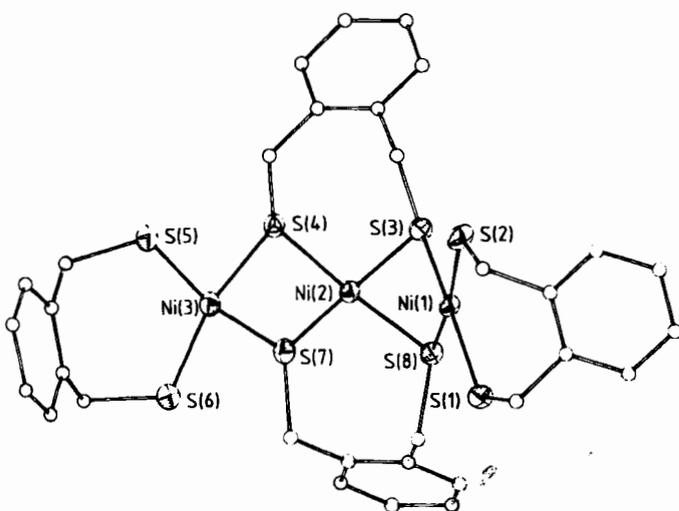
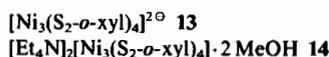


Abb. 2. Struktur des Anions **13** im Kristall von **14** mit Schwingungsellipsoiden der Ni- und S-Atome (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome,  $-130^\circ C$ ). Wichtige Abstände [Å]: Ni1...Ni2 3.131(1), Ni2...Ni3 3.016(1), S3...S8 2.687(2), S4...S7 2.735(2), Ni1-S1 2.185(2), Ni1-S2 2.177(2), Ni1-S3 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  $S_2-o-xyI$ <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  $[Fe_2(S_2-o-xyI)_2]^{2-}$  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 Primärniederschlag 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%);  $\lambda(\epsilon)$ : 356 (14900), 423 (8000).
- [9] Kristallstrukturanalysen: **12**: P2<sub>1</sub>/n,  $a = 13.651(3)$ ,  $b = 15.629(3)$ ,  $c = 22.552(5)$  Å,  $\beta = 105.18(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.332$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(MoK\alpha) = 10.4$  cm<sup>-1</sup>, 7322 Reflexe, 4921 beobachtet ( $F_o > 3.92\sigma(F_o)$ ); isotyp mit  $[Me_4N]_2[Fe_2(S_2-o-xyI)_2] \cdot 5 MeOH$  [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,  $\alpha = 110.26(3)$ ,  $\beta = 99.41(3)$ ,  $\gamma = 110.25(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber.} = 1.409$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(MoK\alpha) = 13.4$  cm<sup>-1</sup>, 8497 Reflexe, 6777 beobachtet (siehe oben), 586 Variable,  $R(R_w) = 0.058$  (0.059). Syntex-P2-Vierkreisdiffraktometer; Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2 $\theta$ -Scan,  $2\theta_{max} = 48^\circ$ ;  $-130^\circ C$ ; 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  $[Et_4N]_2[Ni_2(S_2-o-xyI)_2]$  [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  $(PPH_4)_2[Ni_2(S_2)(SCH_2CH_2S)_4] \cdot MeOH$  gelang uns inzwischen der Zugang zum ersten gemischten Thiolat-Disulfid-Komplexanion.