

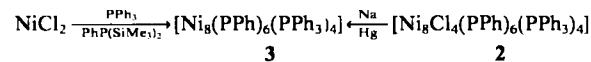
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

[Ni₈(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] und [Ni₉(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄]; Cluster mit koordinativ ungesättigten Ni-Atomen**

Von Dieter Fenske*, Johannes Hachgenei und Friedhelm Rogel

Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über eine einfache Methode zur Herstellung von Nickelclustern. Dazu setzt man NiCl₂ in Gegenwart von PPh₃ mit PhP(SiMe₃)₂ um. Nach Zusatz von CH₃COCl erhält man ein Gemisch von [Ni₈(CO)₄(PPh)₆(PPh₃)₄] **1** und [Ni₈Cl₄(PPh)₆(PPh₃)₄] **2**^[1]. Die Bedingungen der Bildung von **1** und **2** blieben unbekannt. Offensichtlich wird zunächst **1** gebildet, das dann mit weiterem CH₃COCl zu **2** reagiert. In Übereinstimmung damit erhält man aus **1** und CH₃COBr den Komplex [Ni₈Br₄(PPh)₆(PPh₃)₄]. Zur Aufklärung der reaktiven Zwischenstufe haben wir nun die bei der Umsetzung von NiCl₂, PPh₃ und PhP(SiMe₃)₂ gebildete Lösung mit Heptan überschichtet. Dabei isoliert man die außergewöhnlich sauerstoffempfindliche, kristalline Verbindung [Ni₈(PPh)₆(PPh₃)₄] **3**. Die gleiche Substanz erhält man durch Reduktion von **2** mit Na/Hg^[2].



Die IR-Spektren von **2** und **3** sind identisch; wie **2** ist auch **3** paramagnetisch. Dies äußert sich im ¹H-NMR-Spektrum von **3** darin, daß die Phenylprotonen eine chemische Verschiebung von $\delta = 0.31\text{--}11.09$ haben. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **3** wurden keine P-Resonanzsignale beobachtet.

Laut Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) liegt in **3** ein verzerrter Ni₈-Würfel vor, der auf jeder Fläche einen μ₄-PPh-Liganden trägt. Ni1, Ni3, Ni6 und Ni7 werden tetraedrisch von den P-Atomen des PPh₃- und μ₄-PPh-Liganden koordiniert. Dagegen sind Ni2, Ni4, Ni5 und Ni8 nur an die P-Atome von drei μ₄-PPh-Liganden gebunden und somit koordinativ ungesättigt. Dies bedeutet, daß der Cluster Ni-Atome mit 18 (Ni1, Ni3, Ni6, Ni7) und 16 (Ni2, Ni4, Ni5, Ni8) Valenzelektronen enthält. Mit 112 Valenzelektronen hat **3** acht Elektronen weniger, als man für stabile M₈-Cluster erwarten sollte^[3].

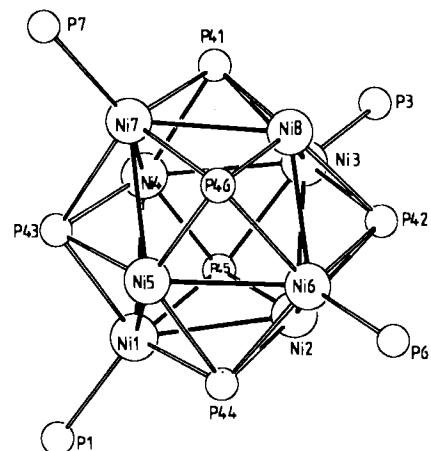


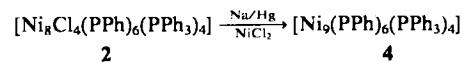
Abb. 1. Struktur des Clusters **3** im Kristall (ohne Phenylgruppen). P₁, P₃, P₆, P₇ bzw. P₄₁–P₄₆ sind die P-Atome der PPh₃- bzw. PPh-Liganden. Kristalle aus Toluol, **3** kristallisiert mit 1 mol Toluol pro Formeleinheit, C₆, Z=4, $a=1583.2(8)$, $b=2768.5(10)$, $c=2509.5(11)$ pm, $\beta=99.82(4)^\circ$ (180 K), $\mu(\text{MoK}\alpha)=15.3$ cm⁻¹. Syntax R3, bis $2\theta=35^\circ$, 5915 unabhängige Reflexe, davon 3534 mit $I>2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden, isotrope Verfeinerung aller Atome (ohne H), Phenylgruppen als starre Gruppen gerechnet (C-C 139.5 pm), $R_1=0.088$, $R_2=0.083$. Wichtigste Abstände [pm]: Ni–Ni 251–254(1), Ni2,4,5,8–μ₄-P 212–216(1), Ni1,3,6,7–μ₄-P 224–228(1), Ni1–P1 221(1), Ni3–P3 220.3(10), Ni6–P6 218.0(11), Ni7–P7 218.4(12); wichtigste Bindungswinkel [°]: Ni(18e)–Ni(16e)–Ni(18e) 99.2–100.1(2), Ni(16e)–Ni(18e) 79.2–80.0(2), Ni(18e)–(μ₄-P)–Ni(18e) 115.2–118.5(6), Ni(16e)–(μ₄-P)–Ni(16e) 97.0–99.2(5), Ni(18e)–(μ₄-P)–Ni(16e) 68.8–71.2(4) [4].

In **1** und **2** liegt ein regelmäßiger Ni₈-Würfel vor. Als Folge des Elektronendefizits findet man in **3** eine Verzerrung. Dies äußert sich darin, daß die Ni-Atome mit 16 Valenzelektronen einen nichtbindenden Abstand von 323–325 pm haben. Demgegenüber ist dieser Abstand bei den Ni-Atomen mit 18 Valenzelektronen mit 384–387 pm deutlich größer. Dadurch verzerrt sich der Würfel auf Bindungswinkel (Ni–Ni–Ni) von 79.2–80° (Ni1, Ni3, Ni6, Ni7) und 99.2–100.1° (Ni2, Ni4, Ni5, Ni8). Der unterschiedliche Zustand der Ni-Atome drückt sich zudem deutlich in den Bindungslängen zum μ₄-P aus. Darüber hinaus sind die Ni–Ni-Abstände mit 251–254 pm erheblich kürzer als in **1** (265–268 pm) und **2** (259–262 pm).

In **3** sind die dreifach koordinierten Ni-Atome (Ni2, Ni4, Ni5, Ni8) kronenartig von sechs Phenylgruppen der PPh₃- und PPh-Liganden umgeben. Dadurch entstehen im Festkörper Kanäle mit einem Durchmesser von 400–500 pm. Abbildung 2 verdeutlicht dies am Beispiel der Koordinationslücke an Ni5.

Dementsprechend können nur Moleküle geeigneter Größe an Ni2, Ni4, Ni5 und Ni8 koordiniert werden. In Übereinstimmung damit reagiert **3** (in Tetrahydrofuran (THF)-Lösung) mit CO, NO und RNC unter Bildung von [Ni₈X₄(PPh)₆(PPh₃)₄] (X = CO, NO, *t*-C₄H₉, NC). Diese Verbindungen erhält man auch, wenn **2** in Gegenwart von CO, NO und RNC mit Natriumamalgam reduziert wird.

Reduziert man eine Lösung von **2** und NiCl₂ in THF mit Natriumamalgam, erhält man die paramagnetische Verbindung [Ni₉(PPh)₆(PPh₃)₄] **4**.



Im ³¹P-NMR-Spektrum von **4** beobachtet man Resonanzen bei $\delta = 430$ (μ₄-PPh) und 25.1 (PPh₃). Für die Phe-

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Hachgenei, Dipl.-Chem. F. Rogel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 3045, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Kristalldaten wurden im Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe gemessen.

nylprotonen findet man Signale zwischen $\delta = 0.04$ und 7.59.

Nach der Kristallstrukturanalyse enthält **4** einen verzerrten Ni_8 -Würfel, an den noch ein weiteres Ni-Atom (Ni9) gebunden ist^[4].

Im Rahmen der Standardabweichungen sind die Bindungslängen in **4** identisch mit den entsprechenden in **3**. Der Abstand $\text{Ni5}-\text{Ni9}$ liegt mit 268.6(2) pm im Bereich einer Ni–Ni-Einfachbindung^[5].

Die Elektronenbilanz von **4** zeigt, daß sowohl der Ni_8 - als auch der Ni_9 -Cluster weniger Elektronen enthalten, als man aufgrund der Edelgasregel erwarten sollte.

Der Vergleich der Strukturen von **3** und **4** zeigt, daß **4** formal durch Besetzung einer Koordinationslücke in **3** mit Ni9 entsteht. Dadurch wird die Struktur der in Abbildung 2 angedeuteten Lücke nicht verändert. Möglicherweise

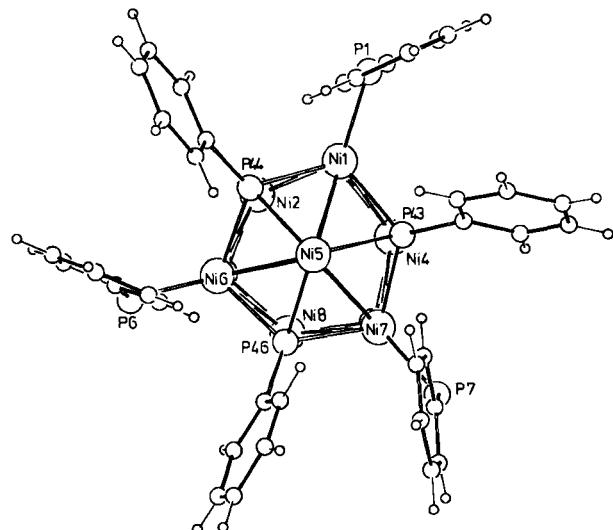


Abb. 2. Koordinationslücke an Ni5 in **3**. Die restlichen Phenylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

liegt der Grund für die Stabilität von **4** darin, daß Ni9 auf die π -Elektronen der benachbarten Phenylgruppen schwache Wechselwirkungen ausübt (Abstand von Ni9 zu den nächsten C-Atomen: 326–380 pm). Bisher ist es nicht gelungen, weitere Metallatome an **3** anzulagern.

Eingegangen am 20. Juni,
in veränderter Fassung am 25. Juli 1984 [Z 891]

[1] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 160.

[2] Arbeitsvorschriften: **3**: 9.72 g (0.075 mol) wasserfreies NiCl_2 und 20 g (0.076 mol) PPh_3 werden in 250 mL THF suspendiert bzw. gelöst und mit 20 mL (0.075 mol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Nach 4 d wird das unumgesetzte NiCl_2 abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan gewaschen, um nichtumgesetztes $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ und PPh_3 zu entfernen. Das Produkt wird aus Toluol umkristallisiert. – **4**: 1 g (0.43 mmol) **2** und 0.45 g (3.4 mmol) NiCl_2 werden mit Natriumamalgam (0.2 g Na in 40 g Hg) in 100 mL THF umgesetzt (Farbänderung innerhalb 1 h von grün über braun nach grün). Nach 1 d wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit Toluol aufgenommen und mit *n*-Pentan überschichtet. An der Phasengrenze kristallisiert **4** aus.

[3] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5046; D. Coucouvanis, F. J. Hollander, *ibid.* **96** (1974) 5646; J. W. Lauher, *ibid.* **100** (1978) 5305.

[4] **4**: Kristalle aus Toluol, **4** kristallisiert mit 1 mol Toluol pro Formeleinheit, C_6 , $Z = 4$, $a = 1579.4(6)$, $b = 2771.3(10)$, $c = 2499.1(11)$ pm, $\beta = 99.44^\circ$ (180 K), $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 15.60 \text{ cm}^{-1}$. Syntet. R3, bis $2\theta = 56^\circ$, 13906 unabhängige Reflexe, davon 11628 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Atome (ohne H). $R_1 = 0.064$, $R_2 = 0.063$. Wichtigste Abstände [pm]: $\text{Ni}–\text{Ni}$ 251.4–253.6(3), $\text{Ni}2,4,5,8-\mu_4-\text{P}$ 211.7–214.9(3), $\text{Ni}1,3,6,7-\mu_4-\text{P}$ 223.8–227.7(3), $\text{Ni}1-\text{P}1$

221.4(3), $\text{Ni}3-\text{P}3$ 220.2(3), $\text{Ni}6-\text{P}6$ 218.6(2), $\text{Ni}7-\text{P}7$ 218.7(3), $\text{Ni}5-\text{Ni}9$ 268.6(2); Bindungswinkel: im Rahmen der Standardabweichung wie in **3**. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50983, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1867; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3272; G. Huttner, H. Lorenz, *Chem. Ber.* **107** (1974) 996.

in-situ-Herstellung von 2-Sulfidophenolat-Liganden durch kupferkatalysierte Sauerstoffeinschiebung in Thiophenolat; Struktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{**}$

Von C. David Garner*, John R. Nicholson und William Clegg

In den letzten drei Jahren wurden viele Mo-S-Cu-Cluster synthetisiert^[1], darunter auch das Komplexanion $[\text{MoOS}_3(\text{CuCl}_3)]^{2-}$ ^[1f,g]. Um Thiophenolat-Komplexe mit dem OMoS_3Cu_3 -Gerüst herzustellen, setzten wir $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoOS}_3(\text{CuCl}_3)]$ mit KSPh (1:3) in Acetonitril um^[2]. Die Reaktion erwies sich als äußerst kompliziert, und als Produkt konnten wir bisher nur $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ charakterisieren.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von **1** (Abb. 1) ergab, daß dessen Anion im Kristall senkrecht zum Mo-Mo-Vektor und durch das verbrückende O-Atom verlaufend eine zweizählige Symmetriechse hat. Die Struktur des Anions ähnelt sehr der von $[\text{Mo}_2\text{O}_5(o\text{-Benzoldiolat})_2]^{2-}$ ^[3] und $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,5\text{-di-}tert\text{-butyl-}1,2\text{-benzoldiolat})]^{2-}$ ^[4]; zwei *cis*-Dioxomolybdän(vi)-Zentren sind durch ein μ_2 -Oxido- und

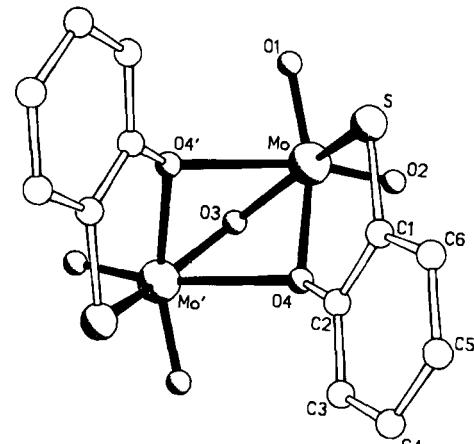


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Raumgruppe $C2/c$. $a = 18.317(2)$, $b = 12.025(1)$, $c = 25.195(3)$ Å, $\beta = 108.28(1)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.039$ für 5104 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Wichtige Bindungslängen: $\text{Mo}-\text{O}1$ 1.712(2), $\text{Mo}-\text{O}2$ 1.699(2), $\text{Mo}-\text{O}3$ 1.929(2), $\text{Mo}-\text{O}4$ 2.117(2), $\text{Mo}-\text{O}4'$ 2.482(2), $\text{Mo}-\text{S}$ 2.441(1), $\text{S}-\text{C}1$ 1.763(3), $\text{O}4-\text{C}2$ 1.346(3) Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51032, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. C. D. Garner, J. R. Nicholson
Chemistry Department, University of Manchester
Manchester M13 9PL (Großbritannien)

Dr. W. Clegg [†]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[†] Neue Adresse: Department of Inorganic Chemistry,
The University of Newcastle upon Tyne
Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Großbritannien), dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.