

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 (Ni_9) gebunden ist^[4].

Im Rahmen der Standardabweichungen sind die Bindungslängen in **4** identisch mit den entsprechenden in **3**. Der Abstand Ni_5 – Ni_9 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 Ni_9 entsteht. Dadurch wird die Struktur der in Abbildung 2 angedeuteten Lücke nicht verändert. Möglicherweise

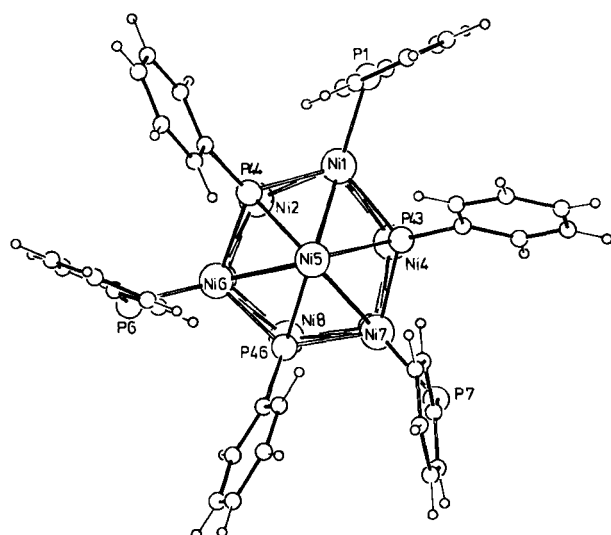


Abb. 2. Koordinationslücke an Ni_5 in **3**. Die restlichen Phenylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

liegt der Grund für die Stabilität von **4** darin, daß Ni_9 auf die π -Elektronen der benachbarten Phenylgruppen schwache Wechselwirkungen ausübt (Abstand von Ni_9 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, $C_{24}H_{18}Ni_9$, $Z=4$, $a=1579.4(6)$, $b=2771.3(10)$, $c=2499.1(11)$ pm, $\beta=99.44^\circ$ (180 K). $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})=15.60\text{ cm}^{-1}$. Syntex R3, bis $2\theta=56^\circ$, 13 906 unabhängige Reflexe, davon 11 628 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]: Ni–Ni 251.4–253.6(3), Ni2,4,5,8– μ_4 -P 211.7–214.9(3), Ni1,3,6,7– μ_4 -P 223.8–227.7(3), Ni1–P1

- 221.4(3), Ni3–P3 220.2(3), Ni6–P6 218.6(2), Ni7–P7 218.7(3), Ni5–Ni9 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 $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ 1 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 Symmetrieachse hat. Die Struktur des Anions ähnelt sehr der von $[\text{Mo}_2\text{O}_5(o\text{-Benzoldiolat})_2]^{2-}$ ^[3] und $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,5\text{-di-tert-butyl-1,2-benzoldiolat})_2]^{2-}$ ^[4]; zwei cis-Dioxomolybdän(vi)-Zentren sind durch ein μ_2 -Oxido- und

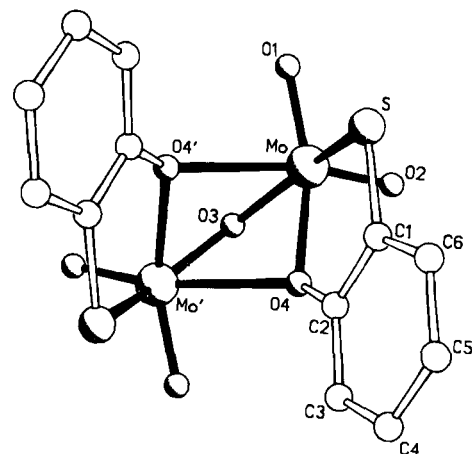


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Raumgruppe $C2/c$. $a=18.317(2)$, $b=12.025(1)$, $c=25.195(3)$ Å, $\beta=108.28(1)^\circ$, $Z=4$, $R=0.039$ für 5104 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F>4\sigma(F)$. Wichtige Bindungslängen: Mo–O1 1.712(2), Mo–O2 1.699(2), Mo–O3 1.929(2), Mo–O4 2.117(2), Mo–O4' 2.482(2), Mo–S 2.441(1), S–C1 1.763(3), O4–C2 1.346(3) Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 032, 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.

zwei μ_2 -O-2-Sulfidophenolat-Liganden verknüpft, wobei letztgenannte asymmetrisch verbrücken (Mo-O-Abstand: 2.117(2) und 2.482(2) Å). Die Mo-Atome sind von fünf O-Atomen und einem S-Atom mit Winkeln zwischen 167.4(1) ($\text{O}_2\text{MoO}_4'$) und 67.4(1)° ($\text{O}_3\text{MoO}_4'$) stark verzerrt oktaedrisch koordiniert. Das UV/VIS-Spektrum von **1** (Solvens Acetonitril) enthält zwei Banden ähnlicher Intensität bei $\lambda_{\text{max}} = 400$ und 350 nm und eine intensive Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 297$ nm.

Komplexe mit einem $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2-}$ -Kern zeigen im IR-Spektrum in der Regel zwischen 910 und 935 cm^{-1} zwei $\nu(\text{Mo-O}_{\text{terminal}})$ -Banden mit einem Abstand von ≤ 20 cm^{-1} [5]; Banden bei ca. 918 und 924 cm^{-1} im IR-Spektrum von **1** ordnen wir deshalb den Mo-O_{terminal}-Stretschwingungen zu. Eine Bande bei ca. 765 cm^{-1} rührt wahrscheinlich von der $\nu(\text{Mo-O}_3\text{-Mo})$ -Schwingung her; $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2-}$ -Komplexe absorbieren in der Regel bei ca. 775 cm^{-1} [5]. Diese Zuordnung ist nicht sicher, da auch der 2-Sulfidophenolat-Ligand in diesem Bereich absorbiert.

Als Zwischenglied zwischen Brenzcatechin und *ortho*-Benzoldithiol sind 2-Mercaptophenol und seine einfach und doppelt deprotonierten Anionen von beträchtlichem Interesse als Liganden. Über die Chemie von 2-Mercaptophenol ist wenig bekannt. Der Komplex **1** ist der erste, der einen $\text{SC}_6\text{H}_4\text{O}^{2-}$ -Liganden enthält. Die Länge der C-O- und der C-S-Bindung (1.346(3) bzw. 1.763(3) Å) deutet darauf hin, daß der Ligand als Dianion und nicht in einer oxidierten Form vorliegt[6]. $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{S}^\ominus$ ist als Ligand schon bekannt; es existiert in demselben Fe-S-Cluster als einzähniger (S) und als zweizähniger (O und S) Ligand[7].

Die in-situ-Synthese des 2-Sulfidophenolat-Liganden durch Luftoxidation könnte in Anlehnung an bekannte Reaktionen[8] unter Beteiligung der Kupfer-Ionen verlaufen. Dieser Weg könnte einen alternativen Zugang[9] zu 2-Mercaptophenol und verwandten Verbindungen bieten.

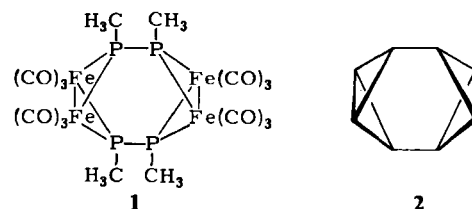
Eingegangen am 22. Juni,
in veränderter Fassung am 14. September 1984 [Z 895]

$[(\text{CO})_3\text{FePCH}_3]_4$, ein Organometall-Analogon von Octabisvalen**

Von Rajib Lal De und Heinrich Vahrenkamp*

Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach den Isolobal-Beziehungen von Hoffmann[1] läßt sich die Einheit $(\text{CO})_3\text{Fe}$ auf die Stammsysteme BH oder CH^\oplus und die Einheit ER ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) auf NH oder CH^\ominus zurückführen. Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{CO})_3\text{FeER}]_n$ sollten damit Verwandtschaft zu den Kohlenwasserstoffen $(\text{CH})_{2n}$ zeigen. Dies hatten wir schon für das Tetrahydran-Analogon $[(\text{CO})_3\text{FePtC}_4\text{H}_9]_2$ [2] und für das Cuban-Analogon $[(\text{CO})_3\text{FeAsCH}_3]_4$ [3] bestätigen können. Mit dem neuartigen Fe_4E_4 -Isomer $[(\text{CO})_3\text{FePCH}_3]_4$ **1**, das ein Analogon des bisher unbekannten Kohlenwasserstoffs Octabisvalen **2**[4] ist, erhielten wir jetzt das dritte Beispiel für eine derartige Verwandtschaft.



Der orangerote Vierkernkomplex **1** entsteht mit 8% Ausbeute analog $[(\text{CO})_3\text{FePtC}_4\text{H}_9]_2$ [2] durch Deprotonierung von $[(\text{CO})_3\text{Fe-PHCH}_3]_2$ mit Methylolithium in Ether, anschließende Oxidation mit 1,2-Dibromethan und Chromatographie an Silicagel; daneben bilden sich Komplexe des $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_2)_2]$ -Typs. Nach dem IR-Spektrum (Cyclohexan: $\nu = 2048$ (s), 2032 (s), 1989 (s), 1973 (m) cm^{-1}) ist **1** ein $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PX}_2)_2]$ -Abkömmling. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (breites Singulett bei $\delta = 1.07$ in C_6D_6) und EI-Massenspektrum von **1** ($M^\ominus - \text{CO}$, 100%) sind uneindeutig. Zur Identifizierung diente daher eine Kristallstrukturanalyse[5] (Abb. 1).

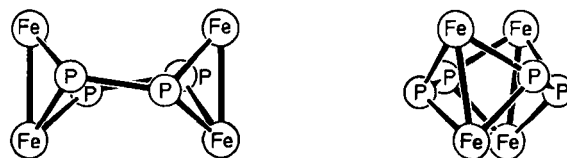


Abb. 1. Zwei Ansichten des Gerüsts von **1** im Kristall [5]. Abstände: Fe-Fe 261.8(1), Fe-P 221.0–223.7(2); P-P 222.6(4), P...P 279.6(4) pm.

Das Molekül **1** besteht aus zwei $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRX})_2]$ -Einheiten; eine zweizählige Achse verläuft durch die Mitte des Moleküls etwa in Richtung der Fe-Fe-Bindungen. Innerhalb der Molekülhälften sind alle Bindungslängen und -winkel normal[6]. Die verknüpfenden P-P-Bindungen haben mit 223 pm Einfachbindungslänge. Die R_2P_2 -Liganden in **1** lassen sich damit im Gegensatz zu den R_2P_2 -Liganden in $[(\text{CO})_3\text{FePtC}_4\text{H}_9]_2$ [2] nicht als Diphosphen-Einheiten bezeichnen. Abbildung 1 läßt erkennen, daß das Gerüst von **1** recht symmetrisch ist und dem des Octabisvalens sehr ähnlich sein dürfte.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. R. L. De
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

- [1] a) S. R. Acott, C. D. Garner, J. R. Nicholson, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 713; b) S. F. Gheller, P. A. Gazzana, A. F. Masters, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, A. G. Wedd, J. R. Rodgers, M. R. Snow, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L131; c) A. Müller, M. Dartmann, C. Römer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1060; d) A. Müller, H. Bögge, H. G. Tölle, R. Jostes, U. Schimanski, M. Dartmann, *ibid.* 92 (1980) 665 bzw. 19 (1980) 654; A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 69 (1983) 5; e) C. D. Garner, J. R. Nicholson, W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 552; f) A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 76 (1983) L245; g) W. Clegg, C. D. Garner, J. R. Nicholson, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1007; h) J. R. Nicholson, A. C. Flood, C. D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1179.
- [2] *Arbeitsvorschrift*: **1**: Zu 0.7 g (0.59 mmol) $[\text{PPh}_3]_2[\text{MoOS}_2(\text{CuCl})_2]$ in 40 mL CH_3CN wurden unter Stickstoff 0.26 g (1.8 mmol) festes KSPH gegeben. Es wurde ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt; KCl fiel aus und wurde abfiltriert. Das tiefrote Filtrat wurde mit 30 mL Ether versetzt; ein dabei ausgefallener schwarzer Niederschlag wurde abfiltriert. Weitere Etherzugabe führte zur Bildung eines schwarzen Teers. Es wurde dekantiert und erneut mit Ether versetzt, was weitere Teerbildung zur Folge hatte. Innerhalb von drei Wochen wandelte sich der Teer bei Raumtemperatur und geringem Luftzutritt in ein schwarzes Pulver und große tiefrote Kristalle um. Ausbeute: ca. 0.04 g (10%).
- [3] V. V. Tkachev, L. O. Atovmyan, *Koord. Khim.* 2 (1976) 110.
- [4] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 652.
- [5] C. D. Garner, S. Bristow in T. G. Spiro: *Metal Ions in Biology* („Molybdenum Enzymes“), Kap. 7, Wiley, New York, im Druck.
- [6] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* 38 (1981) 45.
- [7] R. E. Johnson, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7280.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980, S. 820–821, zit. Lit.; K. Sasaki, S. Ito, Y. Saeki, T. Kinoshita, T. Yamasaki, J. Harada, *Chem. Lett.* 1983, 37.
- [9] D. Greenwood, H. A. Stevenson, *J. Chem. Soc.* 1953, 1514; S. Cabiddu, A. Maccioni, M. Secci, V. Solinas, *Gazz. Chim. Ital.* 99 (1969) 397.