

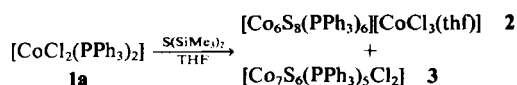
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

### Neue Cluster des Cobalts und Nickels mit S und PPh<sub>3</sub> als Liganden; Kristallstrukturen von [Co<sub>7</sub>S<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>], [Co<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[CoCl<sub>3</sub>(thf)]<sup>-</sup>, [Ni<sub>8</sub>S<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] und [Ni<sub>8</sub>S<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sup>+</sup>\*\*

Von Dieter Fenske\*, Johannes Hachgenei und Johannes Ohmer

Kürzlich berichteten wir über eine einfache Methode zur Herstellung PPh-verbrückter Cluster von Co und Ni. Man setzt MCl<sub>2</sub> (M = Co, Ni) in Gegenwart von Ph<sub>3</sub>P mit PhP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> um; neben Me<sub>3</sub>SiCl entsteht dabei [Co<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-PPh)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] bzw. [Ni<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-PPh)<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[1,2]</sup>. Der Ni-Cluster enthält vier koordinativ ungesättigte Ni-Atome, die durch Ph-Gruppen der PPh- und PPh<sub>3</sub>-Liganden kronenartig abgeschirmt werden. Dadurch bildet sich ein Kanal mit einem Durchmesser von etwa 400–500 pm, und nur kleine Moleküle, z. B. CO, können an die vier Ni-Atome mit Koordinationslücke gebunden werden.

Um Cluster mit größeren Koordinationslücken herzustellen, setzten wir S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> mit [MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **1a**, M = Co, **1b**, M = Ni, um. Normalerweise reagieren Übergangsmetallhalogenide mit S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu Metallsulfiden, und nur in einem Fall konnte die Bildung eines zweikernigen Komplexes beobachtet werden<sup>[4]</sup>. Bei der Reaktion von **1a** mit S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden dagegen Cluster gebildet. Aus Tetrahydrofuran (THF) fällt innerhalb weniger Minuten ein kristalliner, schwarzer Niederschlag aus, der aus **2** und **3** besteht<sup>[5]</sup>. Durch Reaktion von **2** mit [NBu<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> erhält man [Co<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]PF<sub>6</sub>.



**2** und [Co<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]PF<sub>6</sub> sind paramagnetisch und haben bei 300 K ein magnetisches Moment von 4.55 bzw. 2.49 μ<sub>B</sub>. Dies äußert sich z. B. im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** in verschiedenen isotropen Verschiebungen für die Phenylprotonen (δ = 6.60–7.50).

Die Molekülstrukturen von **2** und **3** wurden durch Kristallstrukturanalysen geklärt<sup>[6]</sup>. In **2** liegen isolierte

[Co<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>- (Abb. 1) und [CoCl<sub>3</sub>(thf)]<sup>-</sup>-Ionen<sup>[7]</sup> vor. Das Clusterkation besteht aus einem nahezu regulären Co<sub>6</sub>-Oktaeder (Ī-Symmetrie), dessen Co<sub>3</sub>-Flächen von je einem μ<sub>3</sub>-S-Liganden überbrückt werden<sup>[8,9]</sup>. Darüber hinaus ist jedes Co-Atom noch an das P-Atom eines PPh<sub>3</sub>-Liganden gebunden. Der Co<sub>6</sub>-Cluster enthält 97 Valenzelektronen und damit 13 Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten sollte<sup>[10,11]</sup>. Die Co–Co-Bindungslängen (280–282 pm) entsprechen den Werten in [Co<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>+</sup><sup>[12]</sup>, sind aber deutlich länger als in [Co<sub>6</sub>(CO)<sub>15</sub>]<sup>2-</sup> und [Co<sub>6</sub>(CO)<sub>14</sub>]<sup>4-</sup> (246–254 pm)<sup>[13,14]</sup>.

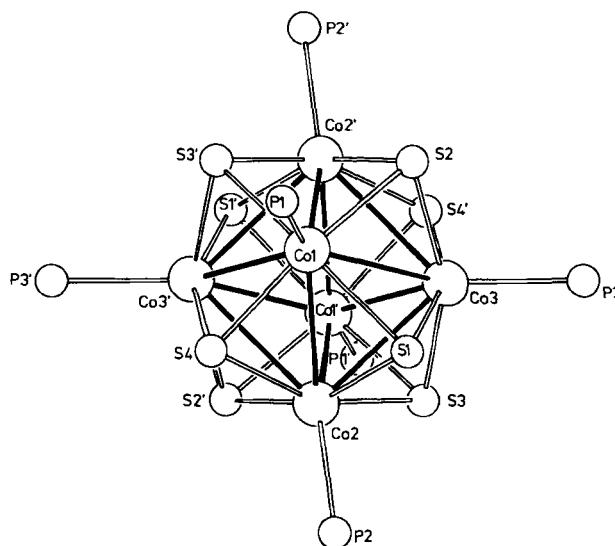


Abb. 1. Struktur von [Co<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> im Kristall von **2** (ohne Phenylgruppen) [6]. P1–P3 sind die Atome der PPh<sub>3</sub>-Liganden. (Die mit ' bezeichneten Atomlagen werden durch das Inversionszentrum erzeugt). Wichtige Abstände [pm] (± 0.2 pm) und Winkel [°] (± 0.1°): Co–Co 279.8–282.8, Co–(μ<sub>3</sub>-S) 220–223, Co–P 217.8–218.1; Co–Co–Co 59.4–60.5 und 89.3–90.7, P–Co–(μ<sub>3</sub>-S) 91–111, S1–Co1–S2 86.9, S2–Co1–S3' 88.1, S3'–Co1–S4 87.7, S4–Co1–S1 87.8, S1–Co1–S3' 156.8, S2–Co1–S4 156.5.

In **3** (Abb. 2) liegt ein Co<sub>7</sub>-Cluster vor, den man formal von einem Kubus ableiten kann, von dem eine Ecke entfernt wird. Dadurch verzerrt sich der Cluster unter Bildung eines Polyeders aus drei Co<sub>4</sub>- und vier Co<sub>3</sub>-Flächen. Die Co<sub>4</sub>-Flächen sind nicht planar; die Co-Atome liegen 16 pm ober- oder unterhalb der ausgleichenden Ebenen. Die μ<sub>4</sub>-S–Co-Bindungslängen betragen 217–225 pm. Drei der Co<sub>3</sub>-Flächen sind μ<sub>3</sub>-S überbrückt (Co–S 213.6–222.8 pm). Die Co-Atome sind alle verzerrt tetraedrisch von entweder drei S-Atomen und dem P-Atom des PPh<sub>3</sub>-Liganden (Co1, Co2, Co4, Co6, Co7) oder von drei S- und einem Cl-Liganden (Co3, Co5) koordiniert. Im Cluster beobachtet man neun Co–Co-Abstände von 257.4–263.7 pm. Diese Werte sind vergleichbar mit den Co–Co-Bindungslängen in [Co<sub>8</sub>S<sub>6</sub>(SPh)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> (263–266 pm)<sup>[15]</sup>. Drei Bindungen (Co1–Co4, Co1–Co6, Co4–Co6) sind mit 286.1–289.7 pm jedoch deutlich länger. Vermutlich ist dies der Grund dafür, daß **3** (99 Valenzelektronen) bereits bei Raumtemperatur mit CO zu [Co<sub>7</sub>(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] (ν(CO) = 1960, 1940 cm<sup>-1</sup>, 105 Valenzelektronen) reagiert.

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Hachgenei, Dipl.-Chem. J. Ohmer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für die Hilfe bei den Röntgen-Strukturanalysen.

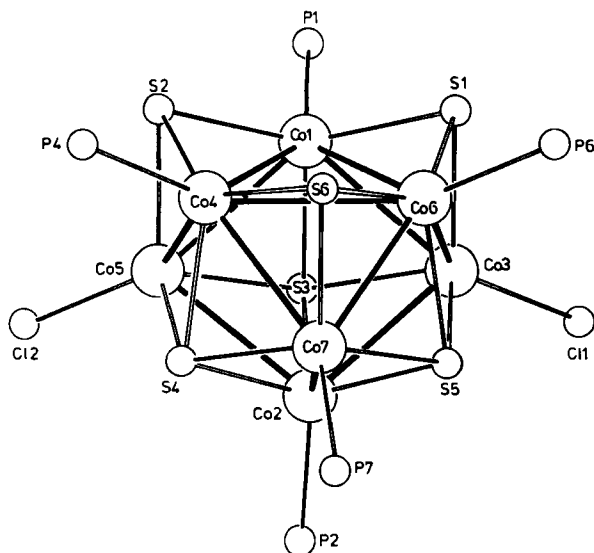
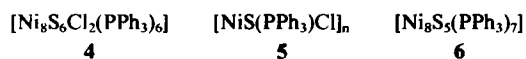


Abb. 2. Struktur des Clusters 3 im Kristall (ohne Phenylgruppen) [6]. P1, P2, P4, P6 und P7 sind die P-Atome der  $\text{PPh}_3$ -Liganden. Wichtige Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$  ( $\pm 0.1^\circ$ ): Co1–Co3 259.3(2), Co1–Co4 286.1(2), Co1–Co5 260.2(2), Co1–Co6 289.6(2), Co2–Co3 263.7(2), Co2–Co5 265.2(2), Co2–Co7 260.4(2), Co3–Co6 258.7(2), Co4–Co5 257.4(2), Co4–Co6 289.7(2), Co4–Co7 260.5(2), Co6–Co7 257.7(2), Co–P 220.9–227.5(4), Co–Cl 220.8–222.8(4), Co1–S 214.0–218.1(3), Co2–S 217.0–220.0(4), Co3–S 221.0–225.2(3), Co4–S 215.8–223.3(3), Co5–S 222.5–224.8(3), Co6–S 214.0–217.1(3), Co7–S 217.6–220.8(3); Co–Con–Co: Con–Co1 55.9–101.7, Co2 95.2–95.8, Co3 68.0–81.8, Co4 55.6–102.1, Co5 67.1–81.9, Co6 56.1–100.9, Co7 68.0–82.6; Co–( $\mu_3$ -S)–Co 71.8–85.3, Co–( $\mu_4$ -S)–Co 70.1–121.9, P–Co–S 94–119.4, Cl–Co–S 109.8–116.3.

Die Umsetzung des Ni-Komplexes **1b** mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  führt zu dem  $\text{Ni}_8$ -Cluster **4** und einer Substanz bisher unbekannter Struktur<sup>[16]</sup>; sie läßt sich nach der Analyse mit Formel **5** beschreiben. **5** ist gut löslich in THF und Aceton und kann vom schwer löslichen **4** abgetrennt werden.



Die Kristallstrukturanalyse von **4** (Abb. 3) zeigt, daß ein schwach verzerrter  $\text{Ni}_8$ -Kubus ( $\bar{1}$ -Symmetrie) vorliegt, der

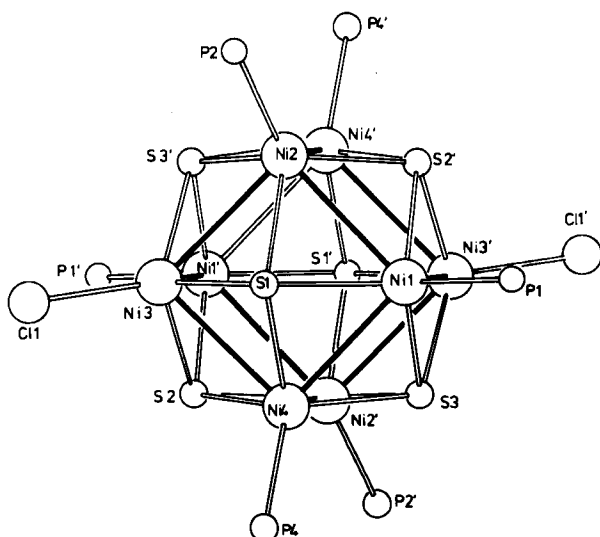


Abb. 3. Struktur des Clusters 4 im Kristall (ohne Phenylgruppen). P1, P2 und P4 entsprechen den P-Atomen der  $\text{PPh}_3$ -Liganden [17]. Wichtige Abstände [pm] ( $\pm 0.1$  pm) und Winkel  $[\circ]$  ( $\pm 0.1^\circ$ ): Ni–Ni 265.8–271.0, Ni–( $\mu_4$ -S) 217.9–223.8, Ni–P 224.5–226.3, Ni–Cl 220.3; Ni–Ni–Ni 88.2–92.6, P–Ni–( $\mu_4$ -S) 107.9–125.8, Cl–Ni–( $\mu_4$ -S) 109.8–121.7, Ni–( $\mu_4$ -S)–Ni 74.2–76.9 (*cis*), 116.0–119.6 (*trans*).

auf jeder Fläche einen  $\mu_4$ -S-Liganden trägt<sup>[17]</sup>. Zusätzlich sind die Ni-Atome an das P-Atom des  $\text{PPh}_3$ -Liganden (Ni1, Ni2, Ni4, Ni1', Ni2', Ni4') oder an Cl<sup>–</sup> (Ni3, Ni3') gebunden. Dadurch wird Ni verzerrt tetraedrisch koordiniert. **4** enthält 118 Valenzelektronen, und die Ni–Ni-Abstände entsprechen mit 266–270 pm den Werten von anderen  $\text{Ni}_8$ -Clustern<sup>[1,2,18]</sup>.

Reduziert man **4** in Gegenwart von CO in THF mit Natriumamalgam, so erhält man  $[\text{Ni}_8(\text{CO})_2\text{S}_6(\text{PPh}_3)_6]$ . Anlagerungen von Metallatomen, wie sie bei der Reduktion von  $[\text{Ni}_8\text{Cl}_4(\mu_4\text{-PPh})_6(\text{PPh}_3)_4]$  auftreten, wurden dagegen nicht gefunden<sup>[2]</sup>.

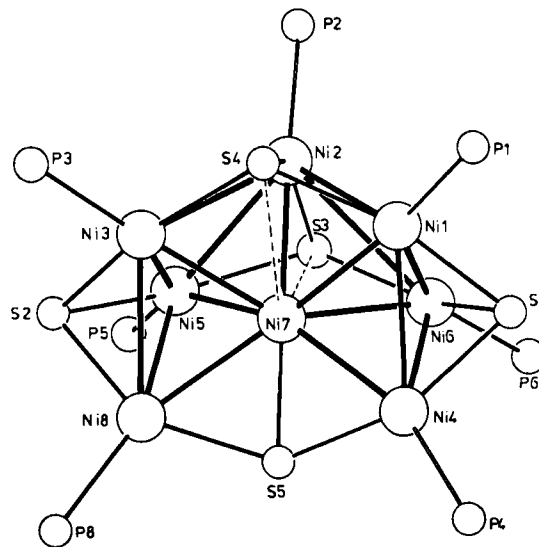


Abb. 4. Struktur des Clusters 6 im Kristall (ohne Phenylgruppen). P1–P6 und P8 entsprechen den P-Atomen der  $\text{PPh}_3$ -Liganden [19]. Wichtige Abstände [pm] ( $\pm 0.3$  pm) und Winkel  $[\circ]$  ( $\pm 0.1^\circ$ ): Ni1–Ni2 268.0, Ni1–Ni4 268.8, Ni1–Ni6 263.0, Ni2–Ni3 276.7, Ni2–Ni5 276.6, Ni2–Ni6 295.7, Ni2–Ni7 239.5, Ni3–Ni5 267.2, Ni3–Ni7 247.2, Ni3–Ni8 267.2, Ni4–Ni6 275.5, Ni4–Ni7 250.9, Ni5–Ni7 241.6, Ni5–Ni8 282.2, Ni6–Ni7 243.9, Ni7–Ni8 252.7, Ni–P 214.8–218.5, Ni–( $\mu_3$ -S) 210.4–221.0, S3–Ni7 258.6, S4–Ni7 268.8; Ni–Ni–Ni: Ni–Ni1 55.2–110.5, Ni2 53.0–113.0, Ni3 54.1–108.6, Ni4 55.0–57.8, Ni5 54.6–61.1, Ni6 51.6–101.1, Ni7 64.6–144.7, Ni8 53.4–58.1; Ni–S1–Ni 76.2–80.1, Ni–S2–Ni 76.2–81.5, Ni–S3–Ni 78.9–118.4, Ni–S4–Ni 75.8–119.5, Ni–S5–Ni 72.4–137.4.

Bei der Reaktion von **5** mit Zn in THF entsteht in Ausbeuten von 60% der  $\text{Ni}_8$ -Cluster (114 Valenzelektronen) **6**<sup>[16]</sup>, der aus zwei kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden besteht (Abb. 4)<sup>[19]</sup>. Als Folge des großen Platzbedarfs der an Ni1–Ni6 und Ni8 gebundenen  $\text{PPh}_3$ -Liganden können nicht alle Polyederflächen mit S-Liganden besetzt werden. Ni1, Ni4 und Ni6 sowie Ni3, Ni5 und Ni8 sind an  $\mu_3$ -S-Liganden gebunden. Die Ni–S-Bindungslängen (211–217 pm) und die Ni–S–Ni-Bindungswinkel ( $76.7$ – $81.5^\circ$ ) sind vergleichbar mit denen anderer Komplexe, die  $\mu_3$ -S-Liganden enthalten<sup>[20]</sup>. Auch S3, S4 und S5 können als  $\mu_3$ -Liganden betrachtet werden (Ni–S 213–219 pm). Allerdings sind die Ni–S–Ni-Bindungswinkel mit  $72.4$ – $137.4^\circ$  erheblich größer. Zusätzlich besteht noch zwischen Ni7 und S3 (258.6 pm) sowie Ni7 und S4 (268.8 pm) eine schwache Wechselwirkung.

Die Ni–Ni-Abstände lassen sich in drei Gruppen unterteilen: 1. 240–252 pm: von Ni7 zu den daran gebundenen Ni-Atomen, 2. 263–268 pm, 3. 275–297 pm (Ni2–Ni6, Ni4–Ni6, Ni2–Ni5, Ni2–Ni3, Ni5–Ni8, Ni4–Ni6). Vergleichbare Bindungslängen wurden auch in anderen Ni-Clustern beobachtet<sup>[20,21]</sup>.

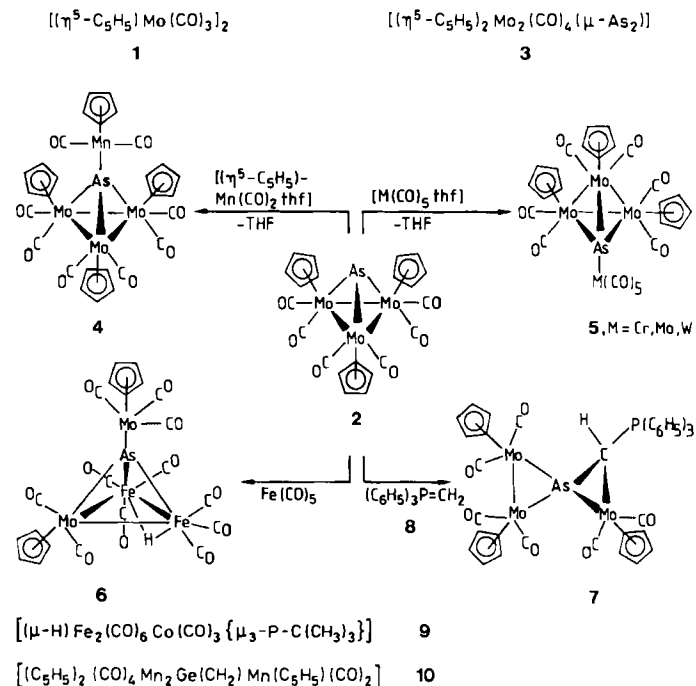
Eingegangen am 11. April,  
in veränderter Fassung am 14. Mai 1985 [Z 1263]

- [1] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160.
- [2] D. Fenske, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 982.
- [3] M. Schmidt, H. Ruf, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 321 (1963) 276.
- [4] Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3809; E. W. Abel, C. R. Jenkins, J. *Organomet. Chem.* 14 (1968) 285; J. R. Dorfman, J.-J. Girerd, E. D. Simhon, T. D. P. Stack, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4407.
- [5] Arbeitsvorschrift: 16 g (0.0245 mol) **1a** werden unter N<sub>2</sub> in 100 mL THF gelöst und tropfenweise mit 4.5 g (0.0252 mol) S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort von blau nach braun, und ein Gemisch von **2** und **3** fällt aus (Ausbeute 6.6–7 g). Nach Zusatz von 100 mL Toluol filtriert man den Rückstand ab und behandelt mit Toluol/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Dabei gehen etwa 4.1 g **3** in Lösung. (Durch Überschichtung mit Pentan erhält man **3** in schwarzen, langen Nadeln). Kristalle des sehr schwer löslichen **2** bekommt man durch Lösen des Kristallisationsrückstandes in THF/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Überschichten mit Pentan kristallisiert **2** in Form schwarzer Kristalle aus.
- [6] **2** kristallisiert mit vier Molekülen THF pro Formeleinheit. Raumgruppe P $\bar{1}$ , Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1482.9(5), *b* = 1603.6(5), *c* = 2631.2(8) pm;  $\alpha$  = 88.42(3)°,  $\beta$  = 84.23(2)°,  $\gamma$  = 76.31(3)°, *Z* = 2,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  = 11.5 cm<sup>-1</sup>. Syntax R3, 2 $\theta$  ≤ 49°, 19960 Reflexe, davon 13200 mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*). Patterson-Methoden, Co, P, S, Cl anisotrop, Ph als starre Gruppe verfeinert (C–C 139.5 pm). *R*<sub>1</sub> = 0.078, *R*<sub>2</sub> = 0.069. – **3**: Kristalle aus Toluol/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan. **3** kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit. Raumgruppe P2<sub>1</sub>/2<sub>1</sub>, Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1813.7(7), *b* = 1883.5(7), *c* = 2896.2(10) pm; *Z* = 4,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  = 13.5 cm<sup>-1</sup>. Syntax R3, 2 $\theta$  ≤ 50°, 10716 Reflexe, davon 8629 Reflexe mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*). Patterson-Methoden, Co, P, S, Cl anisotrop, C-Atome der Ph-Gruppen isotrop (H berechnet). *R*<sub>1</sub> = 0.063, *R*<sub>2</sub> = 0.059. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **2**, **3**, **4** und **6** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51402, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Wichtige Abstände [pm]: Co–Cl 222–223(0.2), Co–O1 206.2(10), O1–LC1 144(2), O1–LC4 145(2), LC1–LC2 155(2), LC2–LC3 151(3), LC3–LC4 151(3), (LCn und O1: C-Atome bzw. O-Atom des THF-Liganden). Winkel [°] ( $\pm 0.2^\circ$ ): Cl1–Co7–Cl2 115.0, Cl1–Co7–Cl3 114.2, Cl1–Co7–O1 101.0, Cl2–Co7–Cl3 118.1, Cl2–Co7–O1 104.7, Cl3–Co7–O1 100.3.
- [8] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 322, zit. Lit.: G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *ibid.* 95 (1983) 314 bzw. 22 (1983) 318; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 307.
- [9] L. L. Nelson, F. Yip-Kwailo, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 225 (1982) 309.
- [10] F. A. Cotton, E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 10.
- [11] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5305.
- [12] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 640; *Inorg. Chim. Acta* 64 (1981) L47; *ibid.* 76 (1983) L183.
- [13] V. Albano, P. Chini, V. Scatturin, *J. Organomet. Chem.* 15 (1968) 423.
- [14] V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini, V. Scatturin, *J. Organomet. Chem.* 16 (1969) 461.
- [15] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1744.
- [16] Arbeitsvorschrift: 16.3 g (0.025 mol) **1b** werden unter N<sub>2</sub> in 100 mL THF gelöst und mit 13.4 g (0.075 mol) S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versetzt. Die Lösung wird rasch dunkelbraun, und ein feinkristalliner Niederschlag fällt aus. Nach Zusatz von 100 mL Toluol filtriert man ab und erhält 6.2 g eines Produktgemisches. Bei Behandlung mit 100 mL THF gehen 1.6 g in Lösung. Der Rückstand besteht aus reinem **4** (66% Ausbeute bezogen auf **1b**). Zur THF-Lösung gibt man 2 g Zn-Pulver und erwärmt 2 h auf etwa 60°C. Nach Filtration überschichtet man das Filtrat mit Heptan. An der Phasengrenzfläche kristallisiert **6** in schwarzen, flächigen Kristallen aus. Kristalle von **4** erhält man durch Umkristallisation aus Toluol/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.
- [17] **4** kristallisiert mit einem Molekül C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> pro Formeleinheit. Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/n, Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1683.5(5), *b* = 1553.8(3), *c* = 2116.4(8) pm;  $\beta$  = 95.21°, *Z* = 4,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  = 16.7 cm<sup>-1</sup>. Syntax R3, 2 $\theta$  ≤ 55°, 13716 Reflexe, davon 10889 mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*), empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden, alle Atome (außer H) anisotrop verfeinert, *R*<sub>1</sub> = 0.053, *R*<sub>2</sub> = 0.054 [6].
- [18] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6917.
- [19] **6** kristallisiert aus THF/Pentan mit zwei Molekülen THF (fehlgeordnet) und einem Molekül Pentan. Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/n, Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1656.8(4), *b* = 1664.3(4), *c* = 4917.2(11) pm;  $\beta$  = 94.40(2)°,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  = 13.3 cm<sup>-1</sup>, *Z* = 4. Syntax R3, 2 $\theta$  ≤ 45°, 19189 Reflexe, davon 13528 mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*), empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden, Ni, P, S anisotrop, Ph als starre Gruppe verfeinert (C–C 139.5 pm). *R*<sub>1</sub> = 0.078, *R*<sub>2</sub> = 0.079 [6].
- [20] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 31 (1978) L431; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3272.
- [21] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3802.

## Synthese und Struktur des Spiroclusters [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>As(CO)<sub>6</sub>[CHP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]]\*\*

Von Klaus Blechschmitt, Thomas Zahn und  
Manfred L. Ziegler\*

Der Mo-Komplex **1** setzt sich mit elementarem Arsen zu den Clusterverbindungen **2**<sup>[1]</sup> und **3**<sup>[2]</sup> in guten Ausbeuten um. Bei der Untersuchung der Reaktivität von **2** haben wir nun festgestellt, daß die zu erwartenden Addukte wie **4**<sup>[1]</sup> und **5**<sup>[3]</sup> entstehen; es können in **2** mit Fe(CO)<sub>5</sub> jedoch auch Clusterbausteine unter Bildung der Spezies **6**<sup>[4]</sup> ausgetauscht werden. Ungewöhnlich erscheint uns der Zugang zu dem Spirocluster **7** mit dem Wittig-Reagens **8**<sup>[5]</sup>.



Mit **4** und **5** vergleichbare Addukte sind z. B. bei AsCo<sub>3</sub>-Clustern bekannt<sup>[6]</sup>; Ähnliches gilt für den Hydrido-Cluster **6**<sup>[7]</sup>, in dem, wie unter anderem eine Röntgen-Strukturanalyse belegt, zwei CpMo(CO)<sub>2</sub>-Einheiten durch einen Fe(H)(CO)<sub>3</sub>- und einen Fe(CO)<sub>3</sub>-Baustein substituiert sind. In **6** fungiert das As-Atom gegenüber seinen Nachbarn als 5-Elektronendonator. Im vergleichbaren Cluster **9**<sup>[7]</sup> liegen für das Phosphoratom ähnliche Verhältnisse vor.

Überraschend verlief die Umsetzung von **2** mit dem Phosphorylid **8**. Anstelle einer denkbaren 1,2-Addition an eine As–Mo- oder Mo–Mo-Bindung oder einer Übertragung der CH<sub>2</sub>-Gruppe unter Bildung eines  $\mu$ -Methylenkomplexes<sup>[8]</sup> wird der Cluster unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung eines Arsen-Kohlenstoff-Molybdän-Dreirings geöffnet. Der chirale Spirocluster **7** ist durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten<sup>[5]</sup> sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[9]</sup> zweifelsfrei charakterisiert; **7** kristallisiert als Racemat.

In **7** ist Arsen verzerrt tetraedrisch koordiniert, alle fünf Valenzelektronen des Arsens sind an Bindungen beteiligt.

[\*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. K. Blechschmitt, Dipl.-Chem. T. Zahn  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.