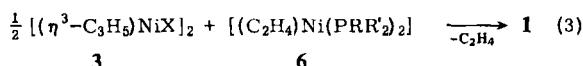
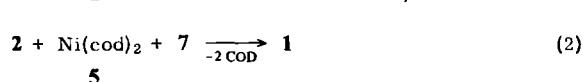
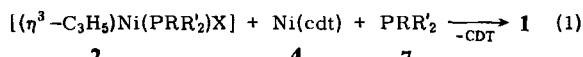


kristallisierbaren, zweikernigen Nickelverbindungen des Typs 1. Das freigesetzte Olefin läßt sich entweder im Hochvakuum oder durch Umkristallisation entfernen. Reaktion (1) liefert die besten Ausbeuten (ca. 80%)^[3] (Tabelle 1). Mit Ausnahme des PMe_3 -Addukts **1a** sind die weinroten, zweikernigen Komplexe 1 bei Raumtemperatur unter Argon stabil^[4].



Schema 1. CDT = all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien; COD = cis,cis-1,5-Cyclooctadien.

Tabelle 1.

Pro- dukt	X	PRR' ₂	Edukte	Reak- tion	Aus- beute [%]
1a	Br	PMe_3	2a , 4 , 7a	(1)	82 [a]
1b	Cl	$\text{P}(\text{Pr})_3$	2b , 4 , 7b	(1)	63
1b	Cl	$\text{P}(\text{iPr})_3$	2b , 5 , 7b	(2)	54
1c	Cl	$\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_11)_3$	2c , 4 , 7c	(1)	80
1c	Cl	$\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_11)_3$	3c , 6c	(3)	41 [a]
1d	Br	$\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_11)_3$	2d , 4 , 7d	(1)	82
1e	Br	$\text{P}(\text{tBu})(\text{Pr})_2$	2e , 4 , 7e	(1)	81
1f	C_3H_5	$\text{P}(\text{iPr})_3$	2f , 4 , 7f	(1)	84

[a] NMR-spektroskopisch bestimmt.

Die Kernresonanzspektren^[5] sind mit den angegebenen zweikernigen Strukturen vereinbar. Es wird jeweils nur ein Signal im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet. In den ¹³C-NMR-Spektren^[6,7] lassen sich die Signale der an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome als X-Teile von ABX-Spinsystemen interpretieren ($\mathbf{A}, \mathbf{B} = ^{31}\text{P}$; $\mathbf{X} = ^{13}\text{C}$), woraus sich für **1b** und **1d** eine Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von ca. 25 Hz berechnen läßt. Nach den ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren sind die Allylgruppen symmetrisch gebunden. Auffallend ist das weit zu hohem Feld verschobene Signal ($\delta = 32-38$) des meso-Kohlenstoffatoms der Halogen-verbrückten Verbindungen im Vergleich zu dem der einkernigen Analoga (z. B. $\delta = 31.8$ für **1e** gegenüber $\delta = 107.2$ für **2e**^[8]). Im Falle der Bis(allyl)-Verbindung **1f** sind die Hochfeldverschiebungen der Allylkohlenstoffatome gegenüber denen des einkernigen Ausgangskomplexes weniger ausgeprägt ($\delta = 87.1$ (meso), 27.6 (terminal) für **1f** gegenüber $\delta = 112.2$ (meso), 52.6 (terminal) für **2f**^[9]). Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **1f** folgt, daß die Allylgruppen in *cis*-Stellung zueinander angeordnet sind. Eine Struktur mit mehr als zwei Nickelatomen wurde für **1f** durch Spektrensimulation ausgeschlossen^[5].

Für **1e** wurde der auf den NMR-Spektren basierende Strukturvorschlag durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[10] gesichert. Die Nickelatome haben einen Abstand, der für Ni-Ni-Bindungen typisch ist; sie werden annähernd symmetrisch durch eine Allylgruppe und ein Halogenatom überbrückt. Die katalytischen Eigenschaften der neuen Ni-Komplexe des Typs 1 werden gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 12. März,
in veränderter Fassung am 15. Mai 1985 [Z 1220]

[1] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York 1974.

[2] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 155.

[3] Typische Arbeitsvorschrift: **1e**: Zu 362 mg (1.64 mmol) Ni(cdt) in 10 mL Tetrahydrofuran (THF) unter Argon gibt man bei -78°C 240 μL (289 mg, 1.64 mmol) *tert*-Butyl-diisopropyl-phosphan und fügt nach 10 min eine Lösung von 599 mg (1.69 mmol) **2e** in 10 mL THF zu. Man läßt 15 h bei -78°C röhren, anschließend 1 h bei 0°C . Aus der weinroten bis lila Lösung zieht man bei 0°C alle flüchtigen Bestandteile ab und trocknet den Rückstand 24 h bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und 20°C . Das olige Rohprodukt wird aus *n*-Pentan/Perfluorhexan umkristallisiert. Ausbeute: 760 mg (81%), korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27°C , ³¹P-entkoppelt): $\delta = 2.18$ (m; 2H, *syn*-Allyl, ²J(2,3) = 3.1, ²J(2,1) = 7.8 Hz), 2.12 und 2.08 (m; $J = 7$ Hz, 4H, PCH), 1.38 (s), 1.15 und 1.10 (d; $J = 7$ Hz, 24H, PCH₂), 1.24 (s; 18H, PCC₂H₅), 0.50 (dd; ²J(3,2) = 3.1, ³J(3,1) = 12.3 Hz, 2H, *anti*-Allyl). Das Signal für *meso*-Allyl ist verdeckt.

[4] Die Werte der Elementaranalysen stehen mit den Summenformeln in Einklang.

[5] NMR-Datensammlung, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.

[6] Dr. R. Mynott und seinen Mitarbeitern danke ich für Aufnahme und Interpretation der ¹³C-NMR-Spektren sowie für hilfreiche Diskussionen zur Aufklärung der Struktur von 1.

[7] Typische ¹³C-NMR-Daten: **1b** (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -20°C): $\delta = 34.8$ (Allyl-CH, ¹J(PC) = 5.9 Hz), 24.8 (PCH, ¹J(PC) = 15.8, ¹J(P'C) = 2.0 Hz), 21.9 (Allyl-CH₂, ¹J(PC) + ¹J(P'C) = 10.2 Hz), 20.5 und 20.0 (je CH₃), ¹J(PP) = 25.3 Hz, aus Analyse des ABX-Spinsystems für PCH (A, B = ³¹P), $\delta(P) = 51.3$.

[8] R. Mynott, R. Hanko, unveröffentlicht.

[9] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schröth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 425.

[10] C. Krüger, K. Angermund, R. Hanko, unveröffentlicht. Ausgewählte Abstände [Å]: Ni₁–Ni₂ 2.471(1), Ni₁–P₁ 2.167(2), Ni₁–C₁ 1.928(8), Ni₁–C₂ 2.179(8), Ni₁–Br 2.324(1), Ni₂–P₂ 2.172(2), Ni₂–C₃ 1.926(8), Ni₂–C₂ 2.197(8), Ni₂–Br 2.333(1), C₁–C₂ 1.40(1), C₂–C₃ 1.43(1).

Synthese und Struktur der Ionen

$[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ (n = 5, 4); Ni-Pt-Cluster als molekulare Modelle für „Cherry“-Kristallite

Von Alessandro Ceriotti, Francesco Demartin, Giuliano Longoni*, Mario Manassero*, Mario Marchionna, Gianluigi Piva und Mirella Sansoni

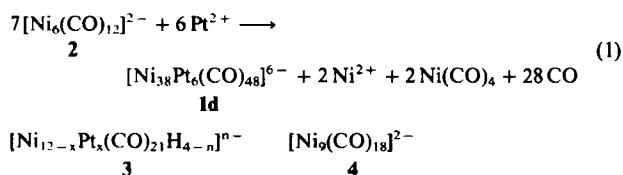
Die 44 Metallatome enthaltenden Ni-Pt-Cluster-Ionen **1a–d** konnten synthetisiert und strukturell charakterisiert werden; mit voluminösen Kationen ließen sich kristalline Salze isolieren. Bei dem $[\text{AsPh}_4]_4$ -Salz von **1b** und bei dem $[\text{AsPh}_4]_2[\text{NBu}_4]_3$ -Salz von **1c** gelang eine Röntgen-Strukturanalyse; **1b** und **1c** sind die Carbynylcluster mit der höchsten Nuclearität, deren Struktur gelöst wurde. Nach ersten Messungen haben sie ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten.

$[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ 1
a, n = 3; b, n = 4; c, n = 5; d, n = 6

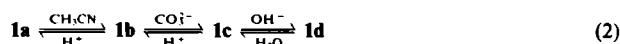
Trotz ihrer Komplexität sind die Cluster-Ionen 1 einfach zu synthetisieren. **1b** und **1c** entstehen in unterschiedlichen Verhältnissen aus dem Nickelcluster **2** und PtCl_2 oder K_2PtCl_4 (Molverhältnis ca. 1 : 1) in Acetonitril. Ihre Bildung verläuft wahrscheinlich über **1d** [Reaktion (1)]. **1d** wird sukzessive zu **1c** und **1b** protoniert [siehe Reaktions-

[*] Prof. Dr. G. Longoni, M. Manassero, A. Ceriotti, F. Demartin, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni
Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica
Centro del CNR und
Istituto di Chimica Strutturistica Inorganica
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

schemata (2)], je nach Acidität des eingesetzten Platinkomplexes. **1** lässt sich von Verunreinigungen, bei denen es sich



in der Hauptsache um die Carbonylcluster **3**^[1] und **4**^[2] sowie um unumgesetztes Edukt **2**^[3] handelt, aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten von Ammonium- oder Phosphonium-Salzen in organischen Lösungsmitteln abtrennen. Die Ni-Pt-Cluster **1** entstehen in bis zu 80% Ausbeute (bezogen auf Pt). Nebenprodukte sind **3**, **4** und elementare Platin. Die Salze von **1** lösen sich gut in Acetonitril, weniger gut in Aceton und kaum oder gar nicht in Tetrahydrofuran, Alkoholen und unpolaren organischen Solventien.



Dank des sich in Acetonitril schnell einstellenden Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewichts (2) können Mischungen der Ionen **1a-d** durch Säuren oder Basen in eine ihrer Komponenten überführt werden. **1b** und **1c** wurden als kristalline Salze mehrerer tetrasubstituierter Ammonium- oder Phosphonium-Ionen durch Fällen mit Diisopropylether aus Acetonitril isoliert^[4]. **1a** ist schwierig rein zu isolieren, da seine Salze beim Lösen in Aceton oder Acetonitril rasch deprotoniert werden. Alle untersuchten kristallinen Substanzen lieferten schlechte Röntgen-Beugungsdiagramme und zersetzen sich schnell, wahrscheinlich durch den Verlust eingeschlossener Lösungsmittelmoleküle. Die einzige Ausnahme bildete das $[\text{AsPh}_4]_4$ -Salz von **1b**, bei dem das Metallgerüst des Cluster-Ions vollständig bestimmt werden konnte; Carbonylgruppen und Kationen konnten jedoch nur teilweise lokalisiert werden und haben sehr hohe Temperaturfaktoren (der *R*-Wert strebe dem Grenzwert 0.13 zu)^[5].

Eine röntgenographische Untersuchung eines Doppelsalzes von **1c** mit $[\text{AsPh}_4]^{+}$ - und $[\text{NBu}_4]^{+}$ -Gegenionen ergab die Formel $[\text{AsPh}_4]_2[\text{NBu}_4]_3\text{1c}$ und ermöglichte die vollständige Lösung der Struktur^[6]. Die Kombination kugeliger $[\text{AsPh}_4]^{+}$ - und krakenartiger $[\text{NBu}_4]^{+}$ -Gegenionen führte zu guten Beugungsbildern und verhinderte eine schnelle Zersetzung bei Bestrahlung, da vermutlich die Gegenionen die Lücken zwischen den großen Anionen im Kristallgitter füllen.

Die Elementarzelle von **1c** enthält zwei unabhängige Anionen der gleichen Struktur; nach Verfeinerung wiesen sie nahezu übereinstimmende Parameter auf. Das $\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6$ -Gerüst in **1c** und **1b** besteht aus einem inneren Pt_6 -Oktaeder, das von einem v_3 -Oktaeder aus 38 Ni-Atomen vollständig umschlossen wird (Abb. 1). Der Metallcluster hat die gleiche Struktur wie ein Ausschnitt aus einem kubisch dichten gepackten Metallgitter; sie ist der des homonuklearen Cluster-Ions $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{48}\text{H}_6]^{2-}$ nahe verwandt^[7,8]. Die zwölf Pt-Pt-Bindungen sind im Mittel 2.719 Å, die 48 Ni-Pt-Bindungen, die den inneren Pt_6 - mit dem äußeren Ni_{38} -Oktaeder verknüpfen, sind 2.510 bis 2.764 Å (Mittelwert 2.630 Å) lang. Auch die 108 Ni-Ni-Bindungen an der Oberfläche des Clusters sind unterschiedlich lang (2.393–2.762, Mittelwert 2.580 Å).

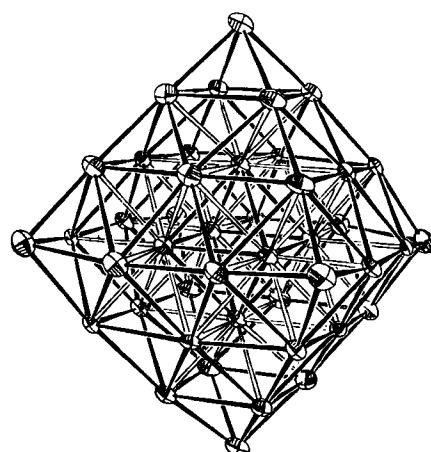


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Metallgerüsts von **1b** und **1c** im Kristall [5, 6].

Das Metallgerüst von **1b** und **1c** ist ein molekulares Modell eines Bimetall-„Cherry“-Kristalliten^[9]. Dies Konzept wird durch die Existenz einer Serie von Cluster-Ionen der allgemeinen Formel $[\text{Ni}_{44-x}\text{Pt}_x(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ ($x \geq 6$) gestützt, zu der auch die Cluster **1** gehören. Eine analoge Serie $[\text{Ni}_{12-x}\text{Pt}_x(\text{CO})_2\text{H}_{4-n}]^{n-}$ ($x = 2, 3$; $n = 2-4$) von zwölfkernigen Cluster-Ionen haben wir ebenfalls gefunden^[1].

In den beiden unabhängigen Anionen im Kristall von **1c** wird die ideale O_h -Symmetrie des Metallgerüsts durch die 48 Carbonylliganden (18 terminale, 12 kanten- und 18 flächenverbrückende) zur D_{3d} -Symmetrie erniedrigt; dadurch werden auch die beiden gegenüberliegenden v_3 -Dreiecksflächen von den übrigen sechs unterschieden. Abbildung 2 zeigt den Cluster mit allen CO-Gruppen.

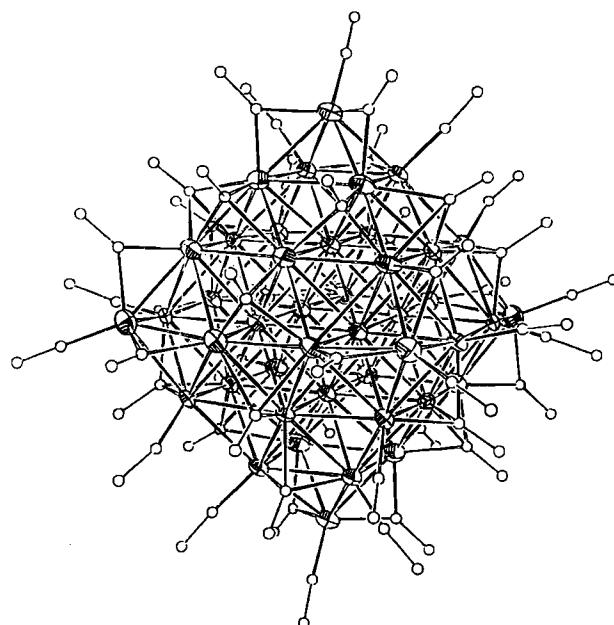


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **1c** im Kristall von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{NBu}_4]_3\text{1c}$ [6].

Obwohl die Cluster-Ionen **1a-c** ein relativ einfaches Spinsystem haben, konnten wir bisher weder ein ^{195}Pt -NMR-Signal des Pt_6 -Oktaeders noch ein ^1H -NMR-Signal registrieren. Nach ersten Untersuchungen zeigen **1b** und **1c** ungewöhnliche magnetische Eigenschaften^[10], wie sie bei extrem kleinen Metallteilchen^[11] und auch bei

[H₂Os₁₀(CO)₂₄C]¹¹², einem Metallcluster mit gerader Elektronenzahl, auftreten. Dies könnte die Ursache des Fehlens von ¹H- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Signalen sein; auch von Platin-Kristalliten können keine NMR-Signale erhalten werden^[13].

Eingegangen am 21. März 1985 [Z 1234]

- [1] A. Ceriotti, F. Demartin, B. T. Heaton, G. Longoni, M. Manassero, G. Piro, G. Piva, M. Sansoni, unveröffentlicht.
- [2] G. Longoni, P. Chini, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3029.
- [3] G. Longoni, A. Cavalieri, P. Chini, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3025.
- [4] IR (ν CO): **1a** (Aceton): 2030 (s), 1890 (ms), 1875 (sh); **1b** (Aceton): 2010 (s), 1875 (ms), 1858 (sh); **1c** (Acetonitril): 2000 (s), 1860 (ms), 1845 (sh); **1d** (Acetonitril): 1990 (s), 1845 (ms), 1830 (sh) cm^{-1} .
- [5] [AsPh₄]₄**1b**: $P_{21/n}$, $a = 19.043(6)$, $b = 18.778(7)$, $c = 29.855(12)$ Å, $\beta = 96.32(4)$ °, $V = 10611(18)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.13$, $R_w = 0.19$ für 1924 Reflexe (Korrektur für Absorption und Zerfall) mit $I \geq 3\sigma(I)$, $F(000) = 5988$.
- [6] [AsPh₄]₂[NBu₄]₂**1c**: $M = 6241.2$, $P_{21/c}$, $a = 30.927(5)$, $b = 31.881(7)$, $c = 19.045(3)$ Å, $\beta = 91.09(2)$ °, $V = 18775(10)$ Å³, $\rho_{\text{bcr.}} = 2.208$ g cm⁻³ für $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 86.4$ cm⁻¹, $F(000) = 12064$. Direkte Methoden, durch kleinste-Quadrat-Versfahren (Block-Matrix) verfeinert mit 5578 unabhängigen Reflexen und Korrektur für Absorption und Zerfall, Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R = 0.045$, $R_w = 0.060$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [7] L. F. Dahl, D. M. Washecheck, unveröffentlicht; siehe [8].
- [8] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37.
- [9] W. M. H. Sachler, R. A. Van Santen, *Adv. Catal.* 26 (1977) 69.
- [10] L. J. de Jongh, persönliche Mitteilung.
- [11] R. F. Marzke, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 19 (1979) 43, zit. Lit.
- [12] R. E. Benfield, P. P. Edwards, A. M. Stacy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 10 (1982) 525.
- [13] R. F. Marzke, W. S. Glaunsinger, M. Bayard, *Solid State Commun.* 18 (1976) 1025.

(NEt₄)₂[Cl₃Mo(μ -S₂)(μ -Cl)₂MoCl₃], eine paramagnetische Molybdän(IV)-Verbindung mit Metall-Metall-Bindung

Von Ulrich Müller*, Paul Klingelhöfer, Claus Friebel und Jürgen Pebler*

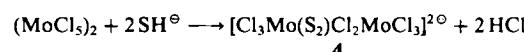
Verbindungen, in denen zwei Atome eines Nebengruppenelements über Schwefel- oder Halogenatome verknüpft sind und zusätzlich Metall-Metall-Bindungen bestehen, sind in größerer Zahl bekannt^[1]. Die Metall-Metall-Bindung erkennt man außer an ihrer Länge am Diamagnetismus oder an einem nur sehr schwachen Paramagnetismus. Paramagnetische Spezies treten dann auf, wenn eine ungerade Elektronenzahl vorhanden ist, z. B. in **1–3**, in denen die Metallatome verschiedene Oxidationszahlen haben.



Mit der Titelverbindung haben wir jetzt eine paramagnetische Verbindung mit gerader Elektronenzahl erhalten, in der eine Mo-Mo-Einfachbindung vorhanden ist, zugleich aber jedes Molybdänatom noch über ein ungepaartes Elektron verfügt.

* Prof. Dr. U. Müller, Dipl.-Chem. P. Klingelhöfer, Doz. Dr. C. Friebel, Doz. Dr. J. Pebler
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Gibt man eine Suspension von Molybdänpentachlorid in CH₂Cl₂ zu einer bei 77 K eingefrorenen, äquimolaren Lösung von NEt₄SH in CH₂Cl₂, und läßt man das Gemisch austauen, so setzt unter HCl-Entwicklung folgende Reaktion ein:



Nach ca. 15 h Rühren wird ein unlösliches, graugrünes, noch nicht identifiziertes Produkt abfiltriert; nach Zusatz von CCl₄ kristallisiert aus dem Filtrat bei 278 K das Tetraethylammonium-Salz von **4** (Ausbeute 27%).

Anders als es die Zusammensetzung NEt₄MoSCl₄ zunächst suggeriert, liegt kein Sulfidokomplex mit fünfwertigem Molybdän vor. Wie auch bei anderen Thiomolybdaten^[5], wird der Sulfidoligand zum Disulfid oxidiert und das Molybdän zu Mo^{IV} reduziert. Die Anwesenheit eines Disulfids in **4** folgt aus dem IR-Spektrum ($\nu(\text{SS}) = 609$ cm⁻¹) und aus der kristallographischen Strukturbestimmung (Abb. 1)^[6]. Die Disulfidgruppe verknüpft die beiden Molybdänatome, die außerdem von zwei Chloratomen verbrückt sind. Faßt man die Disulfidgruppe als einen Liganden auf, so besteht **4** aus zwei flächenverknüpften Oktaedern; die Bindungswinkel Mo-Cl-Mo (68.0°) und Mo-S-Mo (69.2°) liegen nur wenig unter dem Idealwert (70.5°) für reguläre flächenverknüpfte Oktaeder.

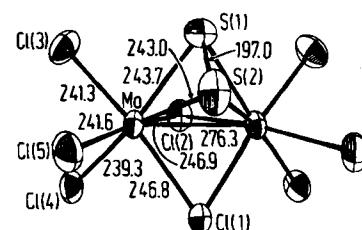


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall von (NEt₄)₂[Cl₃Mo(μ -S₂)(μ -Cl)₂MoCl₃] mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 295 K). Abstände [pm]; Standardabweichungen: Mo-Mo 0.2, Mo-Cl 0.3, Mo-S 0.4, S-S 0.7 pm. Das Ion befindet sich auf einer kristallographischen Spiegelebene, die durch die Atome S(1), S(2), Cl(1) und Cl(2) verläuft.

Der Mo-Mo-Abstand von 276.3 pm spricht für eine Mo-Mo-Bindung. Obwohl pro Molybdänatom zwei d-Elektronen zur Verfügung stehen, kann es sich jedoch nur um eine Einfachbindung handeln: Nach den magnetischen Suszeptibilitäten und dem Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektrum verfügt jedes Mo-Atom noch über ein ungepaartes Elektron.

Die magnetische Suszeptibilität folgt zwischen **4** und 160 K näherungsweise dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Anpassung der Meßdaten ergibt ein magnetisches Moment von 1.40 μ_B pro Mo-Atom und eine Curie-Weiss-Temperatur von $\theta \approx 0$ K. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten für Molybdän entspricht das magnetische Moment einem lokalisierten 4d¹-Elektron. Dies steht im Einklang mit dem ESR-Spektrum, das am Pulver und am orientierten Einkristall bei 9.5 und 35 GHz zwischen 130 und 298 K gemessen wurde. Obwohl in **4** somit zwei ungepaarte Elektronen vorhanden sind, liegt kein Triplet-Zustand mit erkennbarer Nullfeldaufspaltung vor. Die geringe Anisotropie des ESR-Pulver-Spektrums deutet allerdings auf eine Kopplung zweier molekularer *g*-Tensoren hin, deren axiale Komponenten parallel zu den Mo-S₂-Richtungen orientiert sein sollten. In Richtung der kristallographischen *b*-Achse, zu der alle Mo-Mo-Vektoren par-