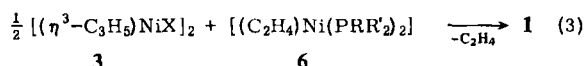
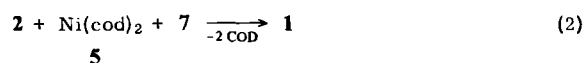
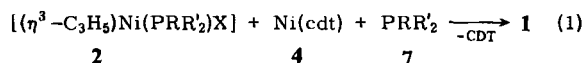


kristallisierbaren, zweikernigen Nickelverbindungen des Typs 1. Das freigesetzte Olefin läßt sich entweder im Hochvakuum oder durch Umkristallisation entfernen. Reaktion (1) liefert die besten Ausbeuten (ca. 80%)^[3] (Tabelle 1). Mit Ausnahme des PMe_3 -Addukts **1a** sind die weinroten, zweikernigen 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	$\text{P}(i\text{Pr})_3$	2b , 4 , 7b	(1)	63
1b	Cl	$\text{P}(i\text{Pr})_3$	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	$\text{P}(t\text{Bu})(i\text{Pr})_2$	2e , 4 , 7e	(1)	81
1f	C_3H_5	$\text{P}(i\text{Pr})_3$	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 ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet. In den ^{13}C -NMR-Spektren^[6,7] lassen sich die Signale der an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome als X-Teile von ABX-Spinsystemen interpretieren ($\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}$; $\text{X} = ^{13}\text{C}$), woraus sich für **1b** und **1d** eine Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von ca. 25 Hz berechnen läßt. Nach den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren sind die Allylgruppen symmetrisch gebunden. Auffallend ist das weit zu hohem Feld verschobene Signal ($\delta = 32\text{--}38$) 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 ^{13}C -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 rühren, 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 ölige Rohprodukt wird aus *n*-Pentan/Perfluorhexan umkristallisiert. Ausbeute: 760 mg (81%), korrekte Elementaranalyse. ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27°C , ^{31}P -entkoppelt): $\delta = 2.18$ (m; 2H, *syn*-Allyl), $^2J(2,3) = 3.1$, $^3J(2,1) = 7.8$ 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, *PCHCH}_3*), 1.24 (s; 18H, *PCCH}_3*), 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 ^{13}C -NMR-Spektren sowie für hilfreiche Diskussionen zur Aufklärung der Struktur von **1**.
- [7] Typische ^{13}C -NMR-Daten: **1b** (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -20°C): $\delta = 34.8$ (Allyl-CH, $J(\text{PC}) = 5.9$ Hz), 24.8 (*PCH*, $J(\text{PC}) = 15.8$, $J(\text{P}'\text{C}) = 2.0$ Hz), 21.9 (Allyl-CH₂, $J(\text{PC}) + J(\text{P}'\text{C}) = 10.2$ Hz), 20.5 und 20.0 (je CH₃), $J(\text{PP}) = 25.3$ Hz, aus Analyse des ABX-Spinsystems für *PCH* ($\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}$), $\delta(\text{P}) = 51.3$.
- [8] R. Mynott, R. Hanco, unveröffentlicht.
- [9] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 425.
- [10] C. Krüger, K. Angermund, R. Hanco, 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

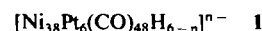
$[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ ($n = 5, 4$); Ni-Pt-Cluster als molekulare Modelle für „Cherry“-Kristallite

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 Carbonylcluster mit der höchsten Nuclearität, deren Struktur gelöst wurde. Nach ersten Messungen haben sie ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten.



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)

$[H_2O_8(CO)_{24}Cl]^{12+}$, einem Metallcluster mit gerader Elektronenzahl, auftreten. Dies könnte die Ursache des Fehlens von 1H - und ^{195}Pt -NMR-Signalen sein; auch von Platin-Kristalliten können keine NMR-Signale erhalten werden^[13].

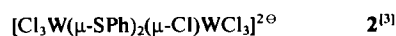
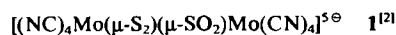
Eingegangen am 21. März 1985 [Z 1234]

- [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 ($\nu(CO)$): **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] $[AsPh_4]_4[Mo_2S_2Cl_2]^{2+}$: **1b**: $P2_1/n$, $a = 19.043(6)$, $b = 18.778(7)$, $c = 29.855(12)$ Å, $\beta = 96.32(4)^\circ$, $V = 10611(18)$ 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] $[AsPh_4]_2[NBu_4]_2[Mo_2S_2Cl_2]^{2+}$: **1c**: $M = 6241.2$, $P2_1/c$, $a = 30.927(5)$, $b = 31.881(7)$, $c = 19.045(3)$ Å, $\beta = 91.09(2)^\circ$, $V = 18775(10)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.208$ g cm^{-3} für $Z = 4$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 86.4$ cm^{-1} , $F(000) = 12064$. Direkte Methoden, durch kleinste-Quadrate-Verfahren (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. Sachtler, 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.

$(NEt_4)_2[Cl_3Mo(\mu-S_2)(\mu-Cl)_2MoCl_3]$, eine paramagnetische Molybdän(IV)-Verbindung mit Metall-Metall-Bindung

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

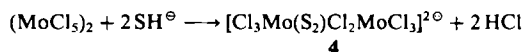
Verbindungen, in denen zwei Atome eines Nebengruppenelements über Schwefel- oder Halogenatome verknüpft sind und zusätzlich Metall-Metall-Bindungen bestehen, sind in größerer Zahl bekannt^[1]. Die Metall-Metall-Bindung erkennt man außer an ihrer Länge am Diamagnetismus oder an einem nur sehr schwachen 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. Friebe, Doz. Dr. J. Pebler
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Gibt man eine Suspension von Molybdänpentachlorid in CH_2Cl_2 zu einer bei 77 K eingefrorenen, äquimolaren Lösung von NEt_4SH in CH_2Cl_2 , und läßt man das Gemisch auftauen, 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 CCl_4 kristallisiert aus dem Filtrat bei 278 K das Tetraethylammonium-Salz von **4** (Ausbeute 27%).

Anders als es die Zusammensetzung NEt_4MoSCl_4 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 ($\nu(SS) = 609$ 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.

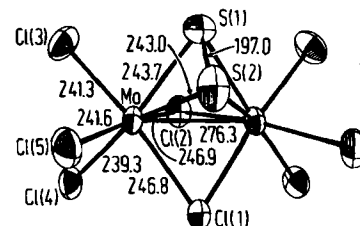


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall von $(NEt_4)_2[Cl_3Mo(S_2)Cl_2MoCl_3]$ mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 295 K). Abstände [pm]; Standardabweichungen: Mo–Mo 0.2, Mo–Cl 0.3, Mo–S 0.4, S–S 0.7 pm. Das Ion befindet sich auf einer kristallographischen 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 $1.40 \mu_B$ 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 $4d^1$ -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 Triplett-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 $Mo-S_2$ -Richtungen orientiert sein sollten. In Richtung der kristallographischen b -Achse, zu der alle Mo-Mo-Vektoren par-