

Als besonders interessante Variante können die Cluster aus 25^[6], 37 (1) und 38 Atomen (2)^[7] auch als aus 13atomigen, ikosaedrischen Clustereinheiten aufgebaut betrachtet werden, die im Zentrum des Ikosaeders ein Metallatom enthalten (Abb. 3a). Demnach besteht der 25atomige Cluster aus zwei eckenverknüpften Ikosaedern ($2 \times 13 - 1 = 25$, Abb. 3b). Die Cluster 1 und 2 aus 37 bzw. 38 Atomen sind aus drei cyclisch angeordneten, eckenverknüpften Ikosaedern ($3 \times 13 - 3 = 36$, Abb. 3c) mit einem bzw. zwei „Dachatomen“ aufgebaut. Diese Betrachtungsweise eröffnet neue Wege zu größeren Metallclustern durch Fusion kleiner Clustereinheiten. Wir schlagen für die resultierenden Cluster die Bezeichnung Supercluster vor. Wir sagen beispielsweise voraus, daß die Anzahl der Atome eines Superclusters aus eckenverknüpften Ikosaedern (mit einem Metallatom im Zentrum) gegeben ist durch $13n - e$ (n = Anzahl der Clustereinheiten, e = Anzahl der Kanten des Polyeders, das von den Zentren der ikosaedrischen Clustereinheiten gebildet wird). Tetraedrische, trigonal-bipyramidale und pentagonal-bipyramidale Anordnungen von eckenverknüpften Ikosaedern bestehen folglich aus $4 \times 13 - 6 = 46$, $5 \times 13 - 9 = 56$ bzw. $7 \times 13 - 15 = 76$ Atomen (siehe Abb. 3d-f). Eine Ausnahme von dieser Regel ist der Supercluster mit I_h -Symmetrie, der aus 12 Ikosaedern (mit jeweils einem Metallatom im Zentrum) aufgebaut ist. Diese Metallatome bilden ein Ikosaeder ($e = 30$); folglich hat das Gebilde 30 gemeinsame Ecken. In diesem Fall wird der ikosaedrische Hohlraum mit einem Atom gefüllt ($12 \times 13 - 30 + 1 = 127$, Abb. 3g). Stereochemische Betrachtungen zeigen, daß andere Werte für n ($n < 13$) nicht günstig sind.

Nach unserer Ansicht könnten die Vorstellung von Clustern aus Clustern im allgemeinen und die Struktur der 25-, 37- und 38atomigen Cluster im besonderen einen neuen Weg zu neuartigen vielatomigen Superclustern weisen, und zwar durch Zusammenbau kleinerer Clustereinheiten über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen und/oder durch dichte Packung^[15, 16].

Eingegangen am 16. März,
ergänzt am 18. Mai 1987 [Z 2144]

- [1] Ein interessanter historischer Abriß der Mikroelektronik befindet sich in T. R. Reid: *The Chip*, Simon and Schuster, New York 1984, S. 195.
- [2] a) F. L. Carter (Hrsg.): *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York 1982; b) F. L. Carter, NRL Memo. Rep. 4717 (1982).
- [3] T. J. Marks, C. W. Dirk, K. F. Schoch, Jr., J. W. Lyding in [2a], S. 195; S. Etamad, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 443.
- [4] J. H. Sinfelt in J. R. Anderson, M. Boudart (Hrsg.): *Catalysis, Science, and Technology*, Vol. 1, Springer, New York 1981, S. 257; J. H. Sinfelt, *Chem. Eng. News* 50 (1972) 18; *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 15; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 9 (1974) 147; W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 1; V. Ponc, *Adv. Catal.* 32 (1983) 149; L. Gucci, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 13; P. B. Venuto, E. T. Habid, Jr.: *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979; J. Scott: *Zeolite Technology and Applications*, *Recent Advances, Chemical Technology Review No. 170*, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ 1980; J. W. Ward in B. E. Leach (Hrsg.): *Applied Industrial Catalysis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984, S. 271.
- [5] R. P. Messmer, S. K. Knudson, K. H. Johnson, J. B. Diamond, C. Y. Yang, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 1396; C. Y. Yang, K. H. Johnson, D. R. Salahub, J. Kaspar, R. P. Messmer, *ibid.* 24 (1981) 5673; R. C. Baetzold, M. G. Mason, J. F. Hamilton, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 366; R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) 975; A. Kawabata, R. Kubo, *ibid.* 21 (1966) 1765; R. Monot, C. Narbel, J.-P. Borel, *Nuovo Cimento B* 19 (1974) 253; J.-P. Borel, J.-L. Millet, *J. Phys. (Orsay, Fr.) C2* 1977, 115; W. D. Knight, *ibid.* 1977, 109; R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1086; P. Yee, W. D. Knight, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 3261; G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *Angew. Chem.* 95 (1983) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 674; T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6511; E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* 99 (1983) 161; R. E. Benfield, P. P. Edwards,

- A. M. Stacy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 525; D. C. Johnson, R. E. Benfield, P. P. Edwards, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *Nature (London)* 314 (1985) 231; B. K. Teo, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, G. Longoni, A. Ceriotti, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2262; M. R. Hoare, P. Pal, *Adv. Phys.* 20 (1971) 161; J. J. Burton, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 9 (1974) 209; M. R. Hoare, P. Pal, *Adv. Phys.* 24 (1975) 645; M. R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* 40 (1979) 48; M. R. Hoare, P. Pal, *Nature (Phys. Sci.) (London)* 236 (1972) 35; *Nature (London)* 230 (1971) 5; J. J. Burton, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1970) 594; *Nature (London)* 229 (1971) 335.
- [6] B. K. Teo, K. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2224.
 - [7] B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, unveröffentlicht; siehe auch *Chem. Eng. News* 65 (1987) Nr. 2, S. 21.
 - [8] 1 (AsF₆)₂ bildet dunkelrote Prismen; Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 24.647(10)$, $b = 26.218(8)$, $c = 30.309(12)$ Å; $\alpha = 77.87(2)$, $\beta = 81.92(4)$, $\gamma = 65.94(4)$; $V = 17452(2)$ Å³, $Z = 2$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, CuK α -Strahlung, direkte Methoden, 12984 unabhängige Reflexe ($1^\circ < 2\theta < 75^\circ$) mit $I > 5\sigma(I)$; Metallatome anisotrop verfeinert, $R_1 = 0.092$. 1 wurde hier versuchsweise als Dikation formuliert. Bisher konnte die Gesamtladung jedoch noch nicht endgültig ermittelt werden.
 - [9] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* 97 (1985) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 697.
 - [10] A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8091.
 - [11] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* 97 (1985) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 993.
 - [12] E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 218.
 - [13] A. Ceriotti, P. Chini, G. Longoni, D. M. Washechek, M. A. Murphy, L. F. Dahl, unveröffentlicht.
 - [14] B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4545; N. J. A. Sloane, B. K. Teo, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 6520; B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2315; B. K. Teo, *ibid.* 23 (1984) 1251; B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *ibid.* 23 (1984) 1257; B. K. Teo, *ibid.* 24 (1985) 1627, 4209.
 - [15] Kürzlich haben G. Schmid und N. Klein (*Angew. Chem.* 98 (1986) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 922) ihre rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Röntgen-Pulverdiagramme durch (M₁₃)₁₃ und (M₁₃)₂ erklärt. Der Unterschied zwischen diesem und unserem Konzept besteht darin, daß Schmid und Klein den Aufbau von Superclustern aus annähernd kugelförmigen M₁₃-Kuboktaedern postulieren und dabei zu folgender Serie kommen (Anzahl der Cluster in Klammern): [2] $2 \times 13 = 26$, [3] $3 \times 13 = 39$, ..., [13] $13 \times 13 = 169$, $[\infty] 13 \times 13 \times 13 \times \dots$. Wir dagegen nehmen an, daß die Supercluster aus eckenverknüpften Ikosaedern aufgebaut sind: [2] $2 \times 13 - 1 = 25$, [3] $3 \times 13 - 3 = 36$..., [12] $12 \times 13 - 30 + 1 = 127$... Zur Überprüfung dieser Vorstellungen müssen die beiden Serien synthetisiert und durch Röntgen-Strukturanalyse identifiziert werden.
 - [16] Supercluster mit ikosaedrischer Symmetrie finden sich auch in der Natur (z. B. Viren). Siehe z. B.: E. D. DeRobertis, E. M. F. DeRobertis: *Cell and Molecular Biology*, 7. Aufl., Saunders College, Philadelphia, PA 1980, S. 119.

Iodphosphoniumsalze mit ungewöhnlichen Eigenschaften und eine Strukturalternative für Halogenphosphorane**

Von Wolf-Walther du Mont*, Michael Bätcher, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

Die Halogenierung tertiärer Phosphane liefert Dihalogenphosphorane, die in kondensierter Phase je nach Substitutionsmuster am Phosphoratom als Moleküle mit trigonal-bipyramidaler Substituentenanordnung A oder als Halogenphosphoniumhalogenide B vorliegen (Abb. 1)^[1]. Im Fall der Diiodphosphorane stützen sich Strukturvorschläge oder das Postulieren von Gleichgewichten wie (a) im wesentlichen auf Leitfähigkeitsmessungen^[2, 3]. Iodphosphonium-Ionen sind isoelektronisch mit den Phos-

* Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dipl.-Chem. M. Bätcher, Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

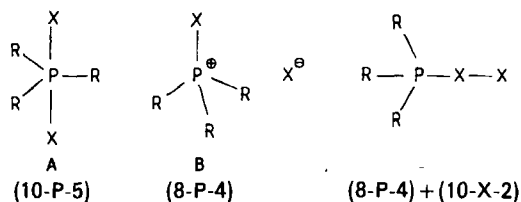


Abb. 1. Strukturalternativen für Verbindungen R_3PX_2 [1].

phantelluriden $R_3P=Te$, bei denen man schnellen Tellurtransfer auf tertiäre Phosphane beobachtet. Als Mechanismus haben wir für diesen Transfer einen nucleophilen Angriff am Telluratome mit Bildung von (10-Te-2)-Zwischenstufen vorgeschlagen^[4]. Damit beim entsprechenden schnellen Transfer von I^\ominus -Ionen zwischen Phosphanen energetisch günstige (10-I-2)-Zwischenstufen durchlaufen werden können, müssen an Phosphoniumzentren gebundene Iodatome trotz ihrer negativen Polarisierung merklich elektrophil sein^[4-6]. Wir konnten feststellen, daß die ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine sehr empfindliche Sonde für den von Chlor- über Brom- zu Iodphosphoniumsalzen deutlich zunehmenden elektrophilen Charakter des Halogenatoms ist; darüber hinaus zeigt die erste Kristallstrukturbestimmung an einem Diiodphosphoran, daß im festen Zustand eine lineare Anordnung P-I-I mit (10-I-2)-Situation am zentralen Iodatome, also eine neue Strukturvariante für Halogenphosphorane (Abb. 1 C), realisiert ist^[7].



Verfolgt man die Reaktion von Tri-*tert*-butylphosphan 1 in CH_2Cl_2 mit unterschiedlichen Mengen elementarem Iod 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, so beobachtet man während der Iodzugabe eine stetige Veränderung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten; separate Signale für die Reaktionsprodukte treten nicht auf (Tabelle 1). Nach dem „Äquivalenzpunkt“ ($1:I_2 = 1:1$) ist

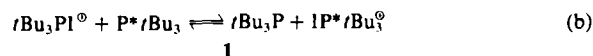
Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten im System 1 (31.91 MHz).

	Lösungsmittel	$\delta^{31}P$	$ ^3J(^{31}P, ^1H) $ [Hz]
1	CD_2Cl_2	62.0	9.8
$1:I_2 = 1:1$ (= 2)	CD_2Cl_2	80.8	16.0
$1:I_2 = 1:1.5$	CD_2Cl_2	96	16.8
$1:I_2 = 1:2$ (= 3)	CH_2Cl_2/C_6D_6	112	17.4
$tBu_3PI^+I^\ominus$ 2B	H_2O/D_2O	115	17.8
$tBu_3PI^+BPh_4^\ominus$	CD_2Cl_2	110	18.0

die ^{31}P -NMR-Verschiebung bei fortgesetzter Iodzugabe nicht konstant, sondern wird weiter tieffeldverschoben, und die $^3J_{^{31}P, ^1H}$ -Werte nehmen weiter zu. Das 1:1-Addukt 2 von 1 mit Iod zeigt in Wasser (farblose Lösung) ^{31}P -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^3J_{^{31}P, ^1H}$, die denen des Phosphoniumsalzes $tBu_3PI^+BPh_4^\ominus$ (farblos in Lösung und im festen Zustand) sehr nahe kommen und sich deutlich von den NMR-Daten der gelben Lösungen von 2 in CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ unterscheiden (Tabelle 1). Sämtliche Beobachtungen sind mit einem ausgeprägten Acceptorcharakter des an das Phosphoniumzentrum gebundenen Iodatoms gegenüber weichen Nucleophilen (I^\ominus , PR_3 , I_3^\ominus) in Einklang:

1. Mit 1 im Überschuß tauscht 2 schnell I^\ominus -Ionen aus [Gl.

(b)], so daß gemittelte NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten gemessen werden^[4,8].



2. Reines 2 ist in aprotischen dipolaren Lösungsmitteln und im festen Zustand durch eine beträchtliche Iod-Iod-Wechselwirkung gekennzeichnet (2C), die offenbar auch Ursache für die gelbe Farbe von 2 ist [2 in CH_3CN : $\lambda_{max} = 314$ nm ($\epsilon = 900$), „tailing“ in den sichtbaren Bereich]. Nucleophiler Angriff von I^\ominus auf das Iodatome in tBu_3PI^+ führt zur Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals und Verringerung von $^3J_{^{31}P, ^1H}$ ^[9]. In Wasser liegen wahrscheinlich isolierte, hydratisierte tBu_3PI^\ominus - und I^\ominus -Ionen vor (2B).
3. Mit Iod im Überschuß entsteht Iodphosphoniumtriiodid 3^[3-5,10]. Das I_3^\ominus -Ion ist offenbar weniger nucleophil als I^\ominus , so daß durch Zugabe von Iod zu 2 in CH_2Cl_2 die ^{31}P -NMR-Verschiebung zu tieferem Feld, also in Richtung des Werts für das „freie“ Tri-*tert*-butyliodphosphonium-Ion, wandert [Gl. (c)].

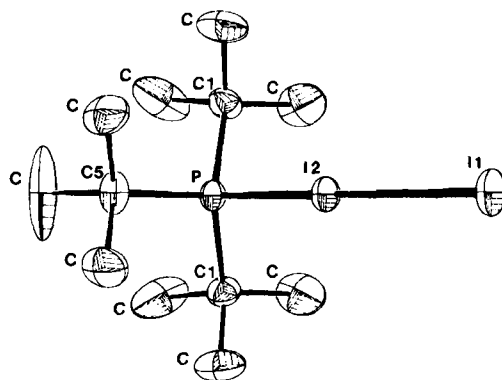
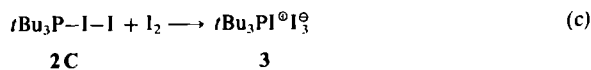


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall (ohne H-Atome); Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: I1-I2 332.6(1), I2-P 246.1(2), P-C1 190.5(6), P-C5 190.1(9), I1-I2-P 177.6(1), I2-P-C1 106.3(2), I2-P-C5 105.1(3), C1-P-C5 112.5(2).

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2)^[11] an einem gelben Kristall von 2 belegt im festen Zustand eine signifikante Iod-Iod-Wechselwirkung. Die nahezu lineare P-I-I-Einheit macht 2 vergleichbar mit Iod-Charge-Transfer-Komplexen wie dem vor kurzem beschriebenen Triphenylarsan-Diiod^[7,12]. Weil die I-I-Bindung in festem 2 erheblich länger als in typischen Iod-Charge-Transfer-Komplexen ist ($d(I-I)$ in 2 332.6, in Ph_3AsI_2 300.5 pm^[7,13]), kann 2 sowohl als Iodphosphoniumsalz als auch als Phosphan-Diiod-Charge-Transfer-Komplex aufgefaßt werden^[14].

Es wird zu überprüfen sein, ob bei früher postulierten Gleichgewichten (a)^[2,3,15] die undissoziierte Form R_3PI_2 tatsächlich als (10-P-5)-Phosphoran oder eher analog 2 [mit hypervalentem (10-I-2)-Iod] vorliegt.

Eingegangen am 25. März,
ergänzte Fassung am 5. Mai 1987 [Z 2163]

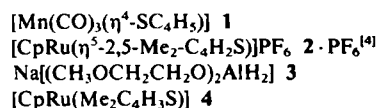
[1] (10-P-5) bedeutet: zehn Valenzelektronen um das Zentralatom P, an das fünf Liganden gebunden sind: C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7753.

- [2] K. Issleib, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 288 (1956) 201.
 [3] A. D. Beveridge, G. S. Harris, F. Ingliis, *J. Chem. Soc. A* 1966, 520.
 [4] W.-W. du Mont, H. J. Kroth, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C35.
 [5] H. J. Frohn, H. Maurer, *J. Fluorine Chem.* 34 (1986) 73.
 [6] Erste kristallographische Hinweise auf ein Acceptorverhalten von an Phosphoniumzentren gebundenen Iodaten lieferten Strukturbestimmungen an $\text{PI}^+\text{AlI}_2^-$ und $\text{P}_3\text{I}^+\text{AlI}_2^-$: S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 15, 20.
 [7] Über eine Verbindung mit linearer As-I-Einheit wurde kürzlich berichtet: C. A. McAuliffe, B. Beagley, G. A. Gott, A. G. Mackie, P. P. MacRory, R. G. Pritchard, *Angew. Chem.* 99 (1987) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 264.
 [8] Einen entsprechenden schnellen Br^\oplus -Transfer findet man im System $1/\text{rBu}_4\text{PBr}^\oplus$: W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 85.
 [9] Die NMR-Daten von Brom-tri-tert-butylphosphoniumsalzen sind hingegen nur in geringem Maß anionen- und lösungsmittelabhängig [10].
 [10] M. Bätcher, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg 1987. Korrekte Analysendaten von 2 und 3 liegen vor.
 [11] 2: orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $a = 1543(1)$, $b = 1229.1(1)$, $c = 922.0(1)$ pm, $V = 1749.6 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$; 1397 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1217 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); $R_w = 0.038$ (Messung: Siemens-AED-2; Lösung: SHELX-76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52635, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [12] Zum Verhalten von Ph_3AsI_2 in CH_3CN -Lösung: A. D. Beveridge, G. S. Harris, *J. Chem. Soc.* 1964, 6076.
 [13] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984, S. 940–943.
 [14] So wie Phosphantelluride $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$ auch als Te^\oplus -Phosphan-Komplexe betrachtet werden können: W.-W. du Mont, *Angew. Chem.* 92 (1980) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 554.
 [15] L. Horner, H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* 1964, 445.

C–S-Bindungsbruch in einem (π -Thiophen)ruthenium-Komplex**

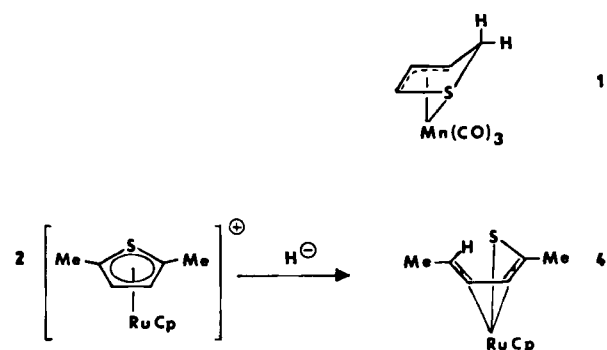
Von Johannes W. Hachgenei und Robert J. Angelici*

Die katalytische Hydrodesulfurierung (HDS), die Entschwefelung von Rohöl mit Wasserstoff über einen $\text{MoCo}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ -Katalysator, wird industriell in sehr großem Maßstab betrieben^[1]. Wenig ist jedoch über den Mechanismus dieses Prozesses bekannt, vor allem bei Organoschwefelverbindungen, die am schwierigsten zu entschwefeln sind, wenn sich unter ihnen Thiophen befindet^[2]. Als Modell für die Reaktion von π -adsorbiertem Thiophen mit Hydridwasserstoff, der auf der Oberfläche des HDS-Katalysators gebunden ist, haben wir bereits die Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-thiophen})(\text{SO}_3\text{CF}_3)]$ mit Hydridometallaten ($\text{HFe}(\text{CO})_4^\ominus$ und $\text{HW}(\text{CO})_5^\ominus$) untersucht und das Hydrid-Addukt 1 erhalten^[3].



Bei der Reaktion von 2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit Hydridometallaten (LiAlH_4 , 3 und NaBHET_3) haben wir nun ebenfalls ein Hydrid-Addukt, 4, erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse von 4 zeigt jedoch, daß anders als bei der Bildung von

1 eine C–S-Bindung gebrochen und ein Butadien-thiolat-Ligand gebildet wurde (Abb. 1)^[5]. Wegen Fehlordnungen



im Kristall^[7] sind die Bindungslängen und -winkel mit relativ großen Fehlern behaftet; trotzdem ist offensichtlich,

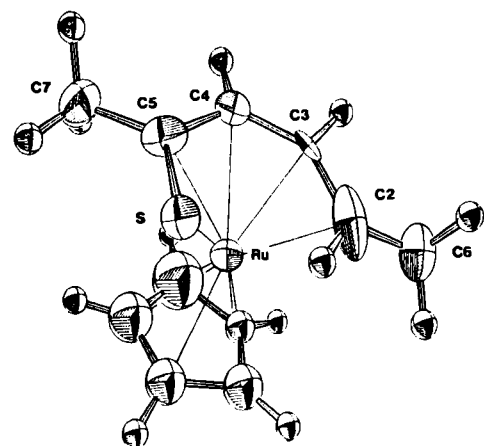


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] ($\pm 2^\circ$): Ru–S 240.1(6), Ru–(C2–C5) 215–220(3), S–C5 170(2), C2–C6 129(3), C2–C3 142(4), C3–C4 140(3), C4–C5 150(3), C5–C7 151(3), Ru–C(Cp) 215–223(5), C–C (innerhalb des Cp-Rings) 131–147(5); C3–C2–C6 128, C2–C3–C4 138, C3–C4–C5 122, C4–C5–C7 118, C4–C5–S 121, C7–C5–S 121.

daß der Abstand C2–S mit 315 pm zu lang für eine Bindung ist, und daß Ru von allen vier C-Atomen und dem S-Atom des Butadien-thiolat-Liganden koordiniert ist. Die Ebene der vier C-Atome (C2–C5) ist 10.7° gegen die der Cp-C-Atome geneigt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind in Einklang mit der röntgenographisch ermittelten Struktur (Tabelle 1). Wie NMR-Spektren zeigen, erhält man auch entsprechende Butadien-thiolat-Komplexe durch Hydrid-Addition an die Komplexverbindungen $[\text{CpRu}(\eta^5\text{-SC}_4\text{HR}^1\text{R}^2\text{R}^3)]^\oplus$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^1 = 2\text{-Me}$, 3-Me , $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = 2,3\text{-Me}_2$, $\text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 + \text{R}^3 = 2,3,5\text{-Me}_3$. Andere Nucleophile, z. B. SET^\ominus , OMe^\ominus und $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2^\ominus$, ergeben ebenfalls durch nucleophile Addition an ein S-gebundenes C-Atom und C–S-Bindungsbruch ähnliche Butadien-thiolat-Komplexe^[8].

Tabelle 1. NMR-Daten von 4. C_6D_6 , 300 (^1H), 75.46 MHz (^{13}C), δ -Werte, J in Hz.

^1H -NMR: $\delta = 1.48$ (d, 3 H; H6), 2.29 (s, 3 H; H7), 3.58 (m, 1 H; H2), 4.33 (s und m, 6 H; Cp und H3), 5.42 (d, 1 H; H4), $J(\text{H2-H3}) = 9.2$, $J(\text{H2-H6}) = 6.1$, $J(\text{H3-H4}) = 6.2$

^{13}C -NMR: $\delta = 22.6$ (q, $J(\text{CH}) = 121$; C7), 32.8 (q, 127; C6), 61.9 (d, 166; C2), 79.1 (d, 190; Cp), 87.7 (d, 162; C3), 91.6 (d, 161; C4), 109.9 (s; C5)

[*] Prof. Dr. R. J. Angelici, Dr. J. W. Hachgenei
 Department of Chemistry und Ames Laboratory,
 Iowa State University
 Ames, IA 50011 (USA)

[**] Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das US Department of Energy unter dem Vertrag W-7405-Eng-82 betrieben. Diese Arbeit wurde von dem Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division, gefördert. Wir danken Prof. R. A. Jacobson und D. Wintergrass, Ames, für die Hilfe bei der Kristallstrukturanalyse.