

- [4] H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, B. Wrackmeyer, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [5] H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 181; W. Siebert, E. Gast, F. Riegel, M. Schmidt, *ibid.* **1975**, *90*, 13.
- [6] Wir danken Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für die Durchführung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messung.
- [7] **2** kristallisiert in Form dunkleroter, sehr kleiner Oktaeder und enthält ein halbes Molekül Ether pro Formeleinheit. Die Auslösungen  $-h+k+l=3n$  für  $(h,k,l)$  und  $l=6n$  für  $(001)$  und die Anzahl der zu erwartenden Formeleinheiten führten zur rhomboedrischen Raumgruppe  $\text{R}\bar{3}c$  ( $D3d/6$ ). Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 18 Reflexen ( $4.0 < 2\theta < 23^\circ$ ) verfeinert zu  $a=12.08(1)$ ,  $c=99.77(6)$  Å,  $\gamma=120^\circ$ ;  $V=12608.5$  Å $^3$ ;  $Z=12$ . Syntex-R3-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ ),  $3.0 < 2\theta < 46.0^\circ$ ; 4223 gemessene Reflexe, davon 1359 mit  $I > 2.5\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt. Patterson- und Fouriermethoden, anisotrope Verfeinerung bis  $R=0.062$ ,  $R_w=0.047$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56281, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C7.
- [9] F. Bottomley, S. Karslioglu, *Organometallics* **1992**, *11*, 326.
- [10] W. A. Herrmann, R. Serrano, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 50.
- [11] P. Hofmann, N. Rösch, H. R. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4470.
- [12] F. Bottomley, P. N. Keizer, P. S. White, K. F. Preston, *Organometallics* **1990**, *9*, 1916; M. D. Curtis, J. Real, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3176.

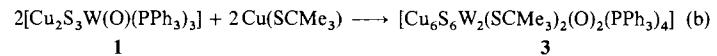
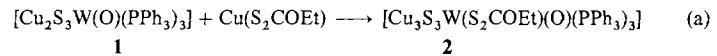
## Synthese eines cuban- und eines bicubanartigen Wolfram-Kupfer-Schwefel-Clusters aus dem schmetterlingsartigen Cluster $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{W}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]^{**}$

Von Shaowu Du, Nianyong Zhu, Pengcheng Chen und Xintao Wu\*

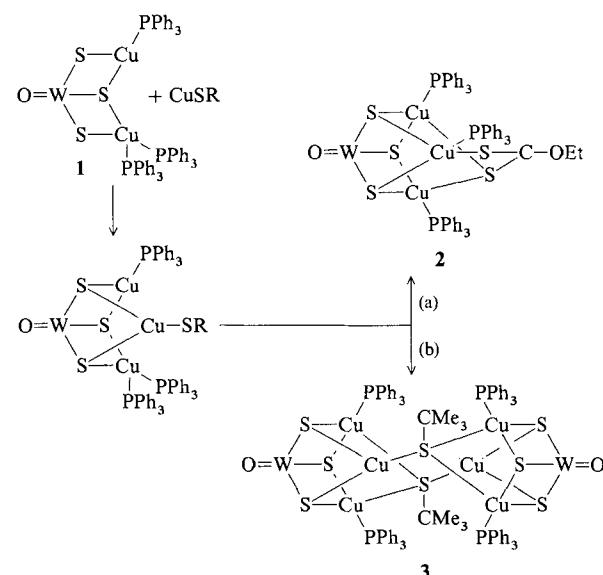
Die Tetrathiometallate  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  und  $[\text{WS}_4]^{2-}$ , die sich als nützliche und vielseitige Reagentien erwiesen haben<sup>[1]</sup>, spielen in der Bioanorganischen Chemie eine Schlüsselrolle<sup>[2, 3]</sup>. Da cuban- und bicubanartige Cluster  $\{\text{MoFe}_3\text{S}_4\}$ <sup>[4]</sup>,  $\{\text{NiFe}_3\text{S}_4\}$ <sup>[5]</sup> und  $\{\text{VFe}_3\text{S}_4\}$ <sup>[6]</sup> bzw.  $\{\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8\}$ <sup>[7]</sup> als Modelle für die aktiven Zentren einiger Enzyme dienen können, wurde ihnen in neuerer Zeit große Aufmerksamkeit gewidmet. Das Anion  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  wurde als der wirkungsvollste Antagonist des Kupfer-Metabolismus postuliert<sup>[3]</sup>. Die Komplexe von  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  und  $[\text{WS}_4]^{2-}$  mit  $\text{Cu}^1$  wurden bereits Anfang der achtziger Jahre intensiv erforscht<sup>[1, 8]</sup>. Durch die Synthese von Clustern des Typs  $[\text{M}_3\text{CuS}_4]^{5+}$ <sup>[9]</sup> (aus den Clustern  $[\text{M}_3\text{S}_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}_4(\text{H}_2\text{O})]$ <sup>[1, 2]</sup>),  $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{S}_4]^{4+}$ <sup>[10]</sup> (aus den Komplexen  $[\text{M}_2\text{S}_4\text{-(SCH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{)}_2]^{2-}$ <sup>[13]</sup>) und  $[\text{MCu}_3\text{S}_3\text{X}]^{11+}$  ( $\text{M}=\text{Mo, W}$ ) wurde inzwischen die Reihe von Mo-Cu-S- und W-Cu-S-Clustern mit cubanartiger Struktur vervollständigt. Wir berichten nun über den Einsatz des Heterometallclusters vom Schmetterlingstyp  $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{W}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$  **1**<sup>[14]</sup> in der gezielten Synthese von W-Cu-S-Clustern. Wegen der freien Elektronenpaare der Sulfidobrücke ist **1** gegenüber Komplexen mit freien Koordinationsstellen oder leicht substituierbaren Liganden sehr reaktiv.

Durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von **1** und  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{COEt})$  konnte der cubanartige Cluster **2** erhalten wer-

den [Gl. (a)], und äquimolare Mengen von **1** und  $\text{Cu}(\text{SCMe}_3)$  lieferten den bicubanartigen Cluster **3** [Gl. (b)]. Beide Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>[15]</sup>.



Vorschläge für den Reaktionsablauf sind in Schema 1 zusammengefaßt. Vermutlich werden, abhängig vom eingesetz-



Schema 1. Möglicher Ablauf der Reaktionen (a) und (b).  $\text{R}=\text{CMe}_3, \text{C}(\text{S})\text{OEt}$ .

ten Thiolat, zwei unterschiedliche Wege beschritten: Ein einzähniger Thiolatoligand führt zur Dimerisierung des Eduktes und ergibt einen bicubanartigen Cluster; ein zweizähniger Dithiolatoligand bewirkt die Bildung eines cubanartigen Clusters. Diese Folgerungen wurden anschließend beispielweise durch die Synthese der Cluster  $[\text{Cu}_3\text{S}_3\text{W}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{Cu}_6\text{S}_6\text{W}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]$  und  $[\text{Cu}_6\text{S}_6\text{W}_2(\text{SCH}_2\text{CHMe}_2)_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]$  bestätigt.

Die Verbindung **2** kristallisiert in der Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Abbildung 1 zeigt eines der beiden unabhängigen Moleküle. Die Struktur ähnelt der des Clusters  $[\text{Cu}_3\text{S}_3\text{W}(\text{Cl})(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[11b]</sup>, nur daß das Chlorid-Ion durch den dreifach verbrückenden, zweizähnigen Dithiocarbonatoliganden  $\text{EtOCS}_2^-$  ersetzt ist. Dessen Koordinationsweise ist ungewöhnlich<sup>[16]</sup>. Sie ist für Thiocarbamate des Typs  $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})\text{S}^-$  bekannt, z.B. in  $[\text{M}(\text{Pr}_2\text{mtc})_6]$  ( $\text{M}=\text{Cu}^{17a}$ ,  $\text{Ag}^{17b}$ ;  $\text{Pr}_2\text{mtc}=N,N$ -Di-propylmonothiocarbamat), war jedoch bisher für Dithiocarbonate(1-) als Liganden nicht beschrieben worden<sup>[16]</sup>.

**3** kristallisiert in der Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  mit einem Molekül pro Elementarzelle (Abb. 2). Das kristallographische Inversionszentrum stimmt mit dem Inversionszentrum des Moleküls überein. Das Molekül besteht aus zwei cubanartigen  $[\text{Cu}_3\text{S}_3\text{W}(\text{SCMe}_3)(\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$ -Einheiten, die durch zwei dreifach verbrückende  $\text{SCMe}_3$ -Gruppen verknüpft sind. Diese Art der  $\mu_3$ -Koordination von  $\text{Me}_3\text{CS}^-$  ist in Organo-

[\*] Prof. X.-T. Wu, S.-W. Du, N.-Y. Zhu, P.-C. Chen  
Fuzhou Laboratory of Structural Chemistry  
Fujian Institute of Research on Structure of Matter  
Chinese Academy of Sciences  
Fuzhou, Fujian 350002 (China)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Structural Chemistry Research Laboratory des Fujian Institute of Research on Structure of Matter, der Chinese Academy of Sciences und der National Science Foundation of China gefördert.

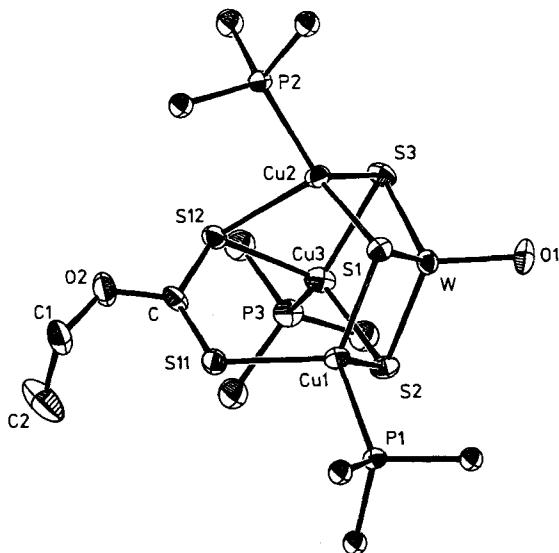


Abb. 1. ORTEP von **2** (thermische Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W-Cu1 2.798(2), W-Cu2 2.721(2), W-Cu3 2.736(2), W-S (Mittelwert) 2.246(3), W-O1 1.752(7), Cu1-S1 2.321(3), Cu1-S2 2.322(3), Cu1-S11 2.312(3), Cu1-P1 2.277(3), Cu2-S1 2.290(3), Cu2-S3 2.353(3), Cu2-S12 2.536(3), Cu2-P2 2.224(3), Cu3-S2 2.287(3), Cu3-S3 2.352(4), Cu3-S12 2.457(3), Cu3-P3 2.213(3), S11-C 1.67(1), S12-C 1.69(1), O2-C 1.36(1); S1-Cu1-S2 102.0(1), S1-Cu1-P1 116.7(1), S3-Cu2-S12 89.1(1), S3-Cu2-P2 124.3(1), S3-Cu3-S12 91.0(1), S3-Cu3-P3 124.0(1), Cu2-S12-Cu3 78.5(1).

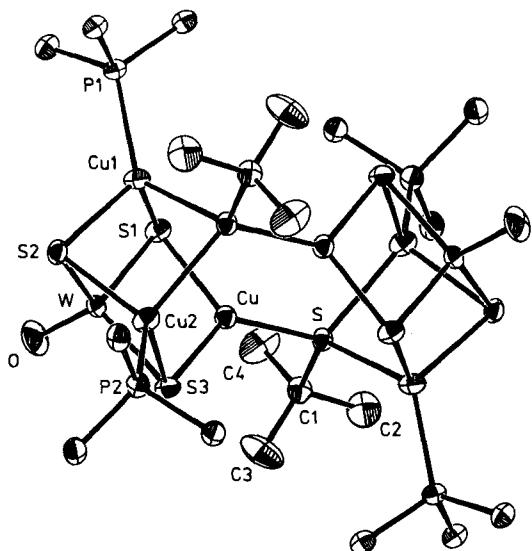


Abb. 2. ORTEP von **3** (thermische Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W-Cu 2.682(1), W-Cu1 2.7731(9), W-Cu2 2.786(1), W-S (Mittelwert) 2.248(2), W-O 1.695(5), Cu-S 2.207(2), Cu-S1 2.249(2), Cu-S2 2.247(2), Cu1-S1 2.348(2), Cu1-S2 2.391(2), Cu1\*-S 2.425(2), Cu1-P1 2.225(2), Cu2-S2 2.393(2), Cu2-S3 2.354(2), Cu2\*-S 2.437(2), Cu2-P2 2.228(2), S-C1 1.861(7); S-Cu-S1 125.80(7), S-Cu-S3 126.06(7), S1-Cu-S3 106.74(7).

thiolato-Übergangsmetallkomplexen selten anzutreffen<sup>[18]</sup>. Die Struktur von **3** ähnelt der des bicubanartigen Clusters  $[\text{Cu}_2\text{S}_8\text{Mo}_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8+}$ <sup>[19]</sup>, der Molybdän in einer niedrigen Oxidationsstufe enthält.

Die ausgeprägte Bildungstendenz von Übergangsmetall-Kupfer-Schwefel-Clustern und deren Strukturvielfalt werden durch unsere Befunde aufs neue bestätigt. Der Ablauf der Reaktionen lässt sich damit erklären, daß  $\mu_3$ -S-Einheiten in Gegenwart von weichen Metallzentren leichter gebildet werden als  $\mu_2$ -S-Einheiten. Dieses Verhalten führte auch zur Bildung des prismenartigen Käfigs  $[\text{Cu}_4\text{S}_6\text{Mo}_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]$

aus seinen beiden Hälften, d.h. aus dem schmetterlingsartigen Komplex  $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{Mo}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[14]</sup>.

Untereinheiten von M-Cu-S-Clustern scheinen zur Synthese verschiedener molekularer Strukturen geeignet zu sein. Während die Bildung von Übergangsmetallclustern mit Sulfidobrücken wie **2** und **3** durch „spontane Selbstorganisation“ aus einfachen organischen Reagentien recht unwahrscheinlich ist, können in einigen Fällen reaktive kleinere Cluster als Bausteine in Clustersynthesen eingesetzt werden.

### Experimentelles

**2:** 0.20 g (0.165 mmol) **1** und 0.032 g (0.17 mmol)  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{COEt})$  – aus 2.0 g  $\text{CuI}$  in gesättigter  $\text{KI}$ -Lösung (30 g  $\text{KI}$  in 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 1.7 g  $\text{KS}_2\text{COEt}$  (in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) als gelber Niederschlag erhalten, der mit gesättigter  $\text{KI}$ -Lösung, Wasser, Ethanol und Ether gewaschen wurde – wurden in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung 3.5 h gerührt. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde filtriert, und dem Filtrat wurden 60 mL Diethylether zugefügt. Nachdem die Lösung ca. 12 h bei etwa 5 °C stehengelassen worden war, wurden 0.15 g rote Kristalle erhalten (Ausbeute: 65%); befriedigende C,H,Cu,P,S-Analyse.

**3:** 0.20 g (0.165 mmol) **1** und 0.027 g (0.18 mmol)  $\text{Cu}(\text{SCMe}_3)$  – durch Reaktion von 5.0 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit 5 mL  $\text{HSCMe}_3$  und 5 mL  $\text{NEt}_3$  in 50 mL Ethanol als gelber Niederschlag erhalten, der mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen wurde – wurden in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung 25 min gerührt. Die orangefarbene Lösung wurde filtriert, mit 30 mL Diethylether versetzt und ca. 12 h bei 5–10 °C stehengelassen. Es bildeten sich orangefarbene Kristalle, die aus 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindiffundieren von Diethylether umkristallisiert wurden. Ausbeute 0.10 g (55%); befriedigende C,H,P,S-Analyse.

Eingegangen am 30. Januar 1992 [Z 5160]

- [1] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934.
- [2] M. P. Coughlan, *Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes*, Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- [3] C. F. Mills, *Chem. Br.* **1979**, *15*, 512.
- [4] a) R. E. Palermo, R. Singh, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2600, zit. Lit.; b) Q.-T. Liu, L.-R. Huang, H.-Q. Liu, X.-J. Lei, D.-X. Wu, B.-S. Kang, J.-X. Lu, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4131, zit. Lit.
- [5] S. Ciurli, S.-B. Yu, R. H. Holm, K. K. P. Srivastava, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8169.
- [6] J. A. Kovacs, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 340; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 711.
- [7] a) T. E. Wolff, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4140; b) G. Christou, C. D. Garner, F. E. Mabbs, T. J. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 740.
- [8] a) Übersicht: S. Sarkar, S. B. S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *59*, 239; b) S. R. Acott, C. D. Garner, J. R. Nicholson, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 713; c) J. R. Nicholson, A. C. Flood, C. D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1179; d) C. D. Garner, J. R. Nicholson, W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 552.
- [9] a) X.-T. Wu, S.-F. Lu, N.-Y. Zhu, Q.-J. Wu, J.-X. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 39; b) S.-F. Lu, N.-Y. Zhu, X.-T. Wu, Q.-J. Wu, J.-X. Lu, *J. Mol. Struct.* **1989**, *197*, 15; c) H.-Q. Zhang, Y.-F. Zheng, X.-T. Wu, J.-X. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *156*, 277; d) Y.-F. Zheng, H.-Q. Zhang, X.-T. Wu, J.-X. Lu, *Transition Met. Chem. (London)* **1989**, *14*, 161.
- [10] a) N.-Y. Zhu, Y.-F. Zheng, X.-T. Wu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 780; b) N.-Y. Zhu, R.-C. Wu, X.-T. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1537.
- [11] a) A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 91; b) *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 5; c) X.-T. Wu, Y.-F. Zheng, S.-W. Du, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1070; d) X.-T. Wu, Y.-F. Zheng, S.-W. Du, N.-Y. Zhu, *Transition Met. Chem. (London)* **1989**, *14*, 157; e) N.-Y. Zhu, J.-H. Wu, X.-T. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 856.
- [12] a) X.-T. Lin, Y.-H. Lin, J.-L. Huang, J.-Q. Huang, *Kexue Tongbao (Foreign Lang. Ed.)* **1987**, *32*, 810; b) H.-Q. Zhang, Diplomarbeit, Fujian Institute of Research on Structure of Matter, **1989** (Chinesisch).
- [13] W.-H. Pan, T. Chandler, J.-H. Enemark, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4265.
- [14] A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L245.
- [15] a) **2:** IR (KBr,  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):  $\delta(\text{C}-\text{H})$  in  $\text{PPh}_3$ : 750 (s), 745 (s), 705 (s), 695 (vs); Streckschwingungen: Cu-P: 525 (s), 515 (sh), 510 (s), 495 (s); W- $\mu_3$ -S: 440 (s); W-O: 930 (vs). UV/Vis( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda = 286$  nm. Kristallographische Daten: triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$  (Nr. 2),  $a = 12.732(5)$ ,  $b = 22.896(6)$ ,  $c = 10.499(5)$  Å,  $\alpha = 99.92(3)$ ,  $\beta = 109.51(3)$ ,  $\gamma = 86.86(3)$ ,  $V = 2842(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; 5823 beobachtete Reflexe ( $I > 5\sigma(I)$ ), 402 verfeinerte Parameter;  $R = 0.049$  [15c]. b) **3:** IR (KBr,  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):  $\delta(\text{C}-\text{H})$  in  $\text{PPh}_3$ : 755 (s), 745 (vs), 705 (sh), 695 (vs); Streckschwingungen: Cu-P: 530 (vs), 510 (s), 500 (s); W- $\mu_3$ -S: 460 (s); W-O: 940 (vs). UV/Vis( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda = 348$  nm. Kristallographische Daten: triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$  (Nr. 2),  $a = 14.206(2)$ ,  $b =$

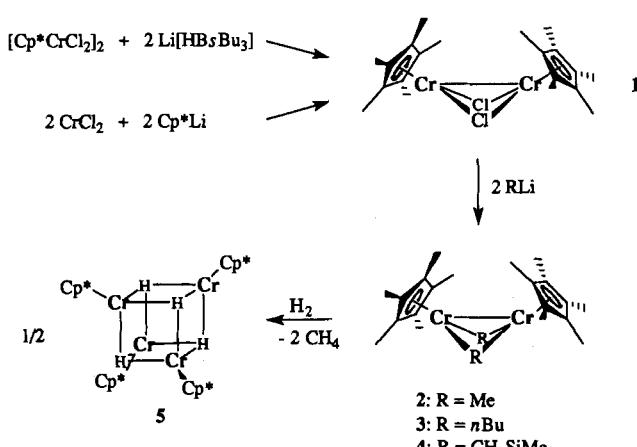
14.729(3),  $c = 12.428(2)$  Å,  $\alpha = 110.43(1)$ ,  $\beta = 90.45(1)$ ,  $\gamma = 62.93(1)$ °,  $V = 2134.1(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ; 5998 beobachtete Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ), 460 verfeinerte Parameter.  $R = 0.040$  [15c]. c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56196, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [16] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 Pergamon, Oxford, 1987, S. 579–593.
  - [17] a) R. Hesse, U. Aava, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1355; b) P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* **1971**, *25*, 423.
  - [18] a) I. G. Dance, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1037; b) P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 121.
  - [19] T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3313.

stallstrukturanalyse bestätigte den zweikernigen Komplex 1 mit  $C_{2v}$ -Pseudosymmetrie und einem Cr-Cr-Abstand von 2.642(2) Å als Produkt. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  dieser Verbindung ist temperaturabhängig und steigt bis auf 2.0  $\mu_{\text{B}}$  bei Raumtemperatur an. Dieses Verhalten ist in Einklang mit dem Vorliegen eines gewissen Metall-Metall-Bindungsanteils.

1 war leicht zu alkylieren und bildete dabei eine Reihe von außerordentlich elektronenarmen Alkylchrom(II)-Komplexen der Zusammensetzung  $[(\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu-\text{R}))_2]$  2–4 (Schema 1). Am Methylkomplex 2 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Wie erwartet, führte der Austausch der 3-Zentren/4-Elektronen-Chlorobrücke gegen 3-Zentren/2-Elektronen-Methylbrücke zu einer erheblichen Verkürzung des Cr-Cr-Abstandes ( $2.263(3) \text{ \AA}$ )<sup>[5]</sup>. Die Verstärkung der Metall-Metall-Wechselwirkung beeinflusst auch das magnetische Verhalten von 2;  $\mu_{\text{eff}}$  für den Zweikernkomplex erreicht nur  $0.92 \mu_{\text{B}}$  bei Raumtemperatur. Auch die vergleichsweise niedrige Reaktivität der Verbindung belegt das Vorliegen einer starken Metall-Metall-Bindung. 2 ist bis zu  $100^\circ\text{C}$  in Lösung stabil und reagiert nicht mit Ethylen unter milden Bedingungen; obwohl 2 bei der Umsetzung mit Bis-(dimethylphosphino)ethan (dmpe) letztlich den bekannten Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{dmpe})\text{CH}_3]$  liefert<sup>[1b]</sup>, so verläuft diese Reaktion doch sehr langsam (einige Stunden bei Raumtemperatur). 2 ist einer der wenigen Chrom(II)-Komplexe, die auch ohne carboxylatartige Brückenliganden eine Cr-Cr-Mehrfachbindung aufweisen<sup>[6]</sup>.

Alkylchrom(III)-Komplexe reagieren unserer Erfahrung nach nicht mit Wasserstoff; **2** hingegen setzt sich bei Raumtemperatur langsam mit  $H_2$  unter Freisetzung von Methan und Bildung eines schwarzen paramagnetischen Niederschlags um. Elementaranalyse und IR-Spektrum dieses Pulvers ließen die Koordination von  $Cp^*$ -Liganden vermuten. Nach einigen Versuchen konnten wohlgeformte Kristalle der Verbindung aus heißem Toluol erhalten werden; wegen einer Fehlordnung, die wahrscheinlich durch ein Übergitter verursacht wurde, konnte jedoch nur eine grobe Struktur ermittelt werden<sup>[17]</sup>. Diese Schwierigkeit tritt bei Verwendung des  $EtMe_4C_5$ -anstelle des  $Cp^*$ -Liganden nicht auf. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 1 gezeigt<sup>[18]</sup>; die Produkte der Hydrierung von **2** und **2'** (mit  $EtMe_4C_5$ -Ligand) sind demnach vierkernige Chromhydride der Zusammensetzung  $\{[Cp^*Cr(\mu_3-H)]_4\} 5$  bzw.  $\{[(\eta^5-EtMe_4C_5)Cr(\mu_3-H)]_4\} 5'$  (die Schweratomgruppierungen von **5** und **5'** waren weitgehend identisch). Jedes Molekül von **5'** hat eine kristallographische Spiegelebene durch die



### Schema 1.

[\*] Prof. Dr. K. H. Theopold, Robert A. Heintz, B. S. Haggerty,  
Prof. Dr. A. L. Rheingold

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)

Hong Wan  
Department of Physics and Astronomy, University of Delaware (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (CHE-9096251) und die University of Delaware gefördert. Wir danken Prof. H. Hope (University of California at Davis) für Röntgenbeugungsmessungen an  $\{Cp^*Cr(\mu_3-H)\}_4$  bei tiefer Temperatur und Prof. G. Hadjipanayis (University of Delaware) für die Benutzung seines SQUIDS.

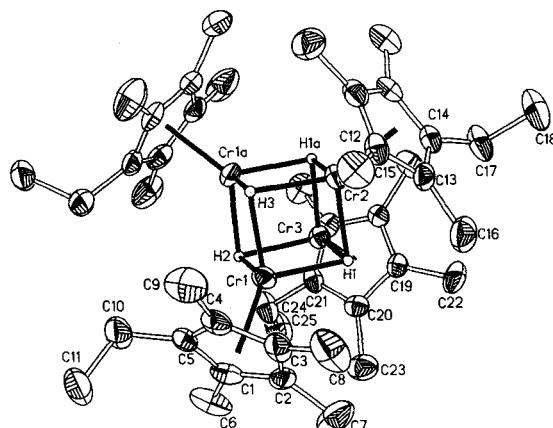


Abb. 1. Die Molekülstruktur von  $[(\text{EtMe}_4\text{C}_5)\text{Cr}(\mu_3-\text{H})_4]_4$  5'. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr1-Cr1a 2.722(2), Cr1-Cr2 2.715(1), Cr1-Cr3 2.716(2), Cr2-Cr3 2.703(2), Mittelwert Cr-H 1.969 (1.894–2.014), Mittelwert Cr-C 2.267; Mittelwert H-Cr-H 92.7 (89.8–94.3).