

sein. Bulk-C₆₀ auf der äußeren Oberfläche der Aluminophosphate lässt sich allerdings sehr leicht durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) nachweisen, da in diesem Fall die für C₆₀ typischen Peaks neben den Aluminophosphat-Peaks auftauchen. Diese zusätzlichen Peaks sind nach Ultraschallbehandlung der Proben in Toluol nicht mehr vorhanden.

Durch N₂-Sorptionsmessungen konnte nachgewiesen werden, daß bei einem beladenen VPI-5-Molekularsieb (0.144 g C₆₀ pro 1.0 g VPI-5) die Mesoporen frei zugänglich für N₂ sind. Das freie Mikroporenvolumen des beladenen VPI-5 ist jedoch gegenüber einer unbeladenen Probe auf etwa ein Drittel reduziert (unbeladen: 0.184 cm³, beladen: 0.065 cm³).

Über den Nachweis einer Einlagerung von C₆₀ in den Mikroporen hinaus wurden erste Untersuchungen zur Dynamik des adsorbierten C₆₀ durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Festkörper-¹³C-NMR-Spektren sowohl ohne als auch mit Probenrotation um den magischen Winkel (*Magic Angle Spinning, MAS*) an beladenen Aluminophosphat-Proben aufgenommen, die auf der äußeren Oberfläche kein durch XRD detektierbares Bulk-C₆₀ mehr aufwiesen. Diese Spektren zeigen, daß die C₆₀-Moleküle in den Kanälen der Aluminophosphate frei rotieren können, da eine Linienvbreiterung der C₆₀-Bande, wie für eine eingeschränkte Rotation zu erwarten^[5], nicht eindeutig festzustellen ist. Allerdings wird die Linie bei Messungen ohne MAS verbreitert, so daß auf eine teilweise Einschränkung der freien isotropen Rotation geschlossen werden kann. Eine weitere, wenn auch nur leichte Verbreiterung der Linie von 600 auf 700 Hz kann durch Abkühlen der Probe von 298 auf 230 K erreicht werden. Dies könnte darauf hindeuten, daß der Übergang von der „rotator“-Phase zur „ratchet“-Phase (der Niedrigtemperaturphase nach Lit.^[5]) im Aluminophosphat-Gitter bereits bei höheren Temperaturen stattfindet^[6]. Allerdings sollte darauf hingewiesen werden, daß coadsorbierter Wasser die Dynamik wesentlich beeinflussen kann.

Momentan untersuchen wir die elektronischen und optischen Eigenschaften der mit C₆₀ dotierten Molekularsiebe genauer und gehen der Frage nach, ob eine Trennung von C₆₀, C₇₀ und höheren Fullerenen in der Dampfphase mit der vorgestellten Methode möglich ist. Dies wäre eine Alternative zur üblichen flüssigkeitschromatographischen Trennung^[7, 8], die auch für eine Übertragung in einen größeren Maßstab geeignet wäre.

Experimentelles

Probenvorbereitung: AlPO₄-5 und AlPO₄-8 wurde durch einfaches Erhitzen auf 200 °C an Luft zur Entfernung des adsorbierten Wassers aktiviert. VPI-5 geht bei analoger Behandlung irreversibel in AlPO₄-8 über und muß daher zuvor im Hochvakuum (10⁻⁵ Torr) dehydratisiert werden^[4].

Die Aluminophosphat-Proben wurden zusammen mit C₆₀ in ein U-förmiges, an den Enden geschlossenes Glasrohr eingebracht. Die eine Seite enthielt C₆₀, die andere das jeweilige Aluminophosphat. Der Schenkel mit dem Aluminophosphat wurde separat temperiert und der Probenraum über eine Öffnung auf der Mitte des U-Rohrs vor dem Calzinieren evakuiert. Bei 10⁻⁵ Torr wurden die Aluminophosphate zunächst 12 h bei 280 °C und dann 1 h bei 480 °C aktiviert. Das Glasrohr wurde danach unter Erhaltung des Vakuums abgeschmolzen und die Glasampulle mit dem aktivierte Aluminophosphat und C₆₀ 10 h bei 450 °C erhitzt. Nach dem Öffnen wurden die Proben 1 h in Toluol gewaschen, abfiltriert und noch dreimal je 15 min im Ultraschallbad mit Toluol gewaschen (je 200 mL Toluol pro 1 g beladenem Aluminophosphat), wobei die letzten Reste C₆₀ von den Kristall-Oberflächen abgelöst wurden (Nachweis mit XRD). Die IR-Spektren wurden an zerdrückten Kristallaggregaten mit einem Analytical Plan IR Mikroskop (SpectraTec) in Verbindung mit einem Nicolet SSXB-FTIR-Spektrometer aufgenommen. Die N₂-Sorptionsmessungen wurden bei 77 K mit einer volumetrischen Sorptionsapparatur (Omnisorp 100) durchgeführt. Zur Entfernung von adsorbiertem Wasser und Toluol wurden die Proben zunächst 8 h bei Raumtemperatur und dann 10 h bei 280 °C evakuiert. Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker 300 MSL-NMR-Spektrometer gemessen (Meßfrequenz 75.47 MHz, Impulslänge 2 μs, Wiederholzeit 10 s, 3600 Scans; Rotationsfrequenz im MAS-Experiment 2 kHz); das C₆₀-Signal erscheint bei δ = 151.

Eingegangen am 28. September,
ergänzte Fassung am 19. November 1992 [Z 5600]

- [1] Die Einlagerung von sehr geringen Mengen C₆₀ in das Molekularsieb 13X wurde bereits beschrieben: P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, A. K. Sugden, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7117–7118.
- [2] W. M. Meier, D. H. Olson, *Zeolites* **1992**, *5*.
- [3] B. Kanz-Reuschel, Dissertation, Universität Mainz, **1991**.
- [4] W. Schmidt, F. Schüth, H. Reichert, K. Unger, B. Zibrowius, *Zeolites* **1992**, *1*, 2–8.
- [5] R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 169–175.
- [6] Messungen bei niedrigeren Temperaturen sind geplant.
- [7] A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 666–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 644–645.
- [8] M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1924–1926.

Strukturen der klassischen Synthesereagentien (nBuLi)₆ und (tBuLi)₄ sowie vom metastabilen (tBuLi · Et₂O)₂**

Von Thomas Kottke und Dietmar Stalke*

Alkyllithiumverbindungen nehmen in der Synthesechemie eine herausragende Stellung als Substitutions- und Deprotinierungsreagentien sowie als Polymerisationskatalysatoren ein^[1, 2]. Bereits 1917 wurde von Schlenk und Holtz^[3] über die ersten Synthesen von Alkyllithiumverbindungen berichtet; die erste Festkörperstrukturanalyse einer Substanz dieser Klasse gelang 1963 Dietrich an tetrameren Ethyllithium^[4]. Seitdem sind viele Alkyllithiumverbindungen durch Festkörperstrukturuntersuchungen charakterisiert worden^[5–12]. Für die beiden in der Synthese am häufigsten eingesetzten Verbindungen, nBuLi und tBuLi, konnte bereits frühzeitig an Hand kryoskopischer und spektroskopischer Messungen der Oligomerisierungsgrad ermittelt werden. In Kohlenwasserstoffen liegt nBuLi als Hexamer^[13–16] und tBuLi als Tetramer^[17–20] vor, in Donorsolvantien wird ein niedrigerer Aggregationsgrad festgestellt^[21–23].

Festkörperstrukturuntersuchungen an nBuLi und tBuLi sind bisher jedoch nicht bekannt. Dies ist sicherlich damit zu begründen, daß diese Verbindungen – insbesondere tBuLi – stark pyrophor sind und nBuLi bei Raumtemperatur als Öl vorliegt. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Kristallisation und die Strukturen^[24] von nBuLi und tBuLi sowie dem metastabilen Addukt aus tBuLi und einem Äquivalent Diethylether.

Für die Kristallisation war zunächst die Temperatur für das Einstellen annähernd gesättigter Lösungen festzulegen; diese sollte möglichst tief sein, um Phasenübergänge bei der Tieftemperatur-Datensammlung zu vermeiden. Die limitierenden Werte waren dabei der Schmelzpunkt von nBuLi (–76 °C gemäß Literaturangaben^[11]; der Schmelzpunkt der hier untersuchten Kristalle betrug allerdings –34(2) °C) und die Zersetzungstemperatur von tBuLi · nEt₂O (–40 °C^[25], –35 °C^[26] für tBuLi · 2Et₂O). Um eine langsame Kristallisation zu erreichen, wurden sämtliche Lösungen bei –80 °C eingestellt. Die Kristallisationszeit konnte auf ca. eine Woche ausgedehnt werden, indem zwischenzeitlich gewachsene Kristallite bis auf einen Kristallkeimrest wieder aufgelöst wurden. Diese Verfahrensweise scheint die Wahrscheinlichkeit der Bildung geeigneter Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse stark zu erhöhen^[27]. Während der Präparation der Kristalle (Kristallauswahl, Montieren auf

* Dr. D. Stalke, T. Kottke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Kristallträger, Transport zum Diffraktometer) durften die Proben zu keiner Zeit auf oberhalb ca. -45°C erwärmt werden. Dies konnte durch eine für diese Zwecke entwickelte Apparatur^[28], mit der die Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop auf -60°C temperiert wurden, sowie einem transportablen Flüssigkeitstickstoffverdampfer gewährleistet werden (siehe auch Lit.^[29]). Verwendet man die Inertgas-Schlenk-Technik und versiegelt die äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlichen Kristalle mit Inertöl^[28], so kommen diese nicht mit der Raumluft in Berührung.

In allen drei Verbindungen liegen voneinander isolierte Aggregate vor, ohne daß Wechselwirkungen zwischen den Oligomeren, wie z.B. bei MeLi, erkennbar wären (der kürzeste Li-C-Abstand zweier hexamerer Einheiten beträgt 382 pm in *n*BuLi; in MeLi beträgt er 252 pm^[51]).

Das Grundgerüst von *n*BuLi wird aus sechs Lithiumatomen in trigonal-antiprismatischer (verzerrt oktaedrischer) Anordnung (annähernd D_{3d} -Symmetrie) mit insgesamt sechs kurzen (241.3(3)–243.7(3), Mittelwert 242.9 pm) und sechs langen (289.8(3)–297.0(3), Mittelwert 293.9 pm) Li-Li-Abständen gebildet (Abb. 1). Analog zu Cyclohexyllithium^[8],

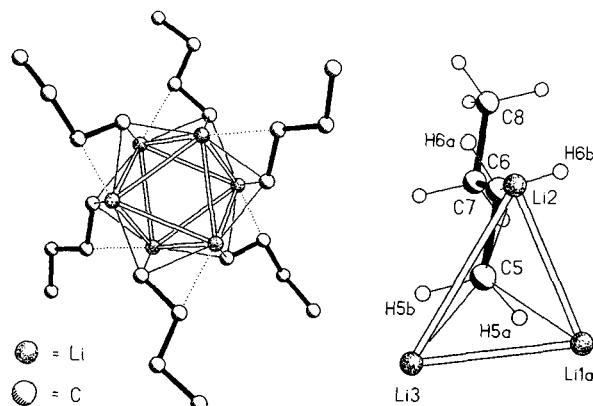


Abb. 1. Links: Struktur von *n*BuLi im Kristall. Rechts: Senkrechte Projektion auf ein Li-Dreieck des verzerrten Oktaeders mit koordinierter *t*Bu-Gruppe. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$] (gemittelte Werte): $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 153.3(2), $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$ 152.1(5), $\text{C}_\gamma\text{-C}_\delta$ 150.5(6); $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-C}_\gamma$ 117.4(5), $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-C}_\delta$ 113.7(1).

isotopem Cyclopentyllithium^[12] und einem Lithiomethylcyclopropanderivat^[10] sind sechs Dreiecksflächen jeweils durch eine *n*Bu-Einheit überdeckt; zwei gegenüberliegende, annähernd gleichseitige Dreiecke mit den längsten Kanten bleiben frei. Die α -C-Atome koordinieren jeweils zwei Li-Atome, die eine Kante der gleichseitigen Dreiecke bilden, wobei kurze Bindungen gebildet werden (213.7(3)–217.5(3), Mittelwert 215.9 pm), während die Bindung zum Li-Atom, das eine Ecke des gegenüberliegenden Dreiecks darstellt, signifikant länger ist (226.2(3)–227.7(3), Mittelwert 227.0 pm). Folglich sind die Butylreste aus dem Zentrum der gleichschenkligen Li-Dreiecke zur Basis hin verschoben (Abb. 1 rechts). Daraus resultieren kurze Abstände zwischen den β -C-Atomen und jeweils einem Li-Atom der Grundseite dieser Dreiecke, die als elektrostatische Wechselwirkung interpretiert werden können (228.0(3)–229.5(3), Mittelwert 228.7 pm; damit liegen sie im Bereich der längeren Li-C _{α} -Bindungen). Diese Konformation hat zugleich kurze Li-H _{α} - und Li-H _{β} -Abstände zur Folge (Abb. 1 rechts: 204(2) pm für Li3-H5b, 203(2) pm für Li2-H6a). Die Anordnung der Wasserstoffatome an den α -C- und β -C-Atomen erfolgt stets in der Weise, daß diese auf Lücke zum nächstgelegenen Li-Atom stehen. Insgesamt weist *n*BuLi die gleichen Strukturmerkmale wie die oben genannten Cycloalkylverbindungen auf. Auch im Komplex (*n*BuLi · LiOtBu)₄ werden bemer-

kenswert kurze Li-C _{β} -Abstände beobachtet^[30]. Offenbar ist eine vierfache Koordination der Lithiumatome unter Einbeziehung der β -C-Atome, die zur Verlängerung einer Li-C _{α} -Bindung führt, begünstigt.

*t*BuLi liegt im Kristall als Tetramer mit angenäherter T_d -Symmetrie vor (Abb. 2). Dabei ist anzumerken, daß die asymmetrische Einheit einer Elementarzelle aus insgesamt 4.5 Tetrameren besteht; ein Tetramer wird kristallographisch durch eine zweizählige Achse erzeugt. Jede Fläche des Li₄-Tetraeders wird von einer *t*Bu-Gruppe überdeckt, wobei die Methylgruppen ekliptisch bezüglich der Li-Atome der entsprechenden, innerhalb der Standardabweichung gleichseitigen Dreiecke stehen (Abb. 2 rechts). Diese Konformation

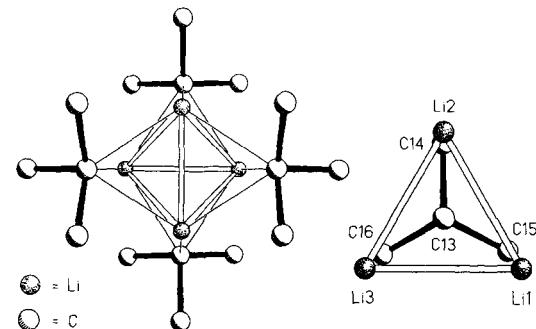


Abb. 2. Links: Struktur von *t*BuLi im Kristall. Rechts: Senkrechte Projektion auf ein Li-Dreieck des Tetraeders mit koordinierter *t*Bu-Gruppe. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$] (Minimum/Maximum/Mittelwert): $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 150.9(5)/157.9(9)/153.4; $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-C}_\delta$ 104.1(4)/108.5(5)/105.9, $\text{Li-C}_\alpha\text{-Li}'$ 62.1(4)/66.7(4)/64.9.

bedingt vergleichsweise kurze Li-C _{β} -Abstände (227.5(8)–256.6(9), Mittelwert 237.4 pm). Damit wird ein wesentlicher Unterschied zu Strukturmerkmalen in MeLi^[51] deutlich; dort sind die Wasserstoffatome der Me-Gruppen (im Gegensatz zu den C _{β} -Atomen in *t*BuLi) gestaffelt bezüglich der Lithiumatome angeordnet. Wie bereits in *n*BuLi scheinen auch in *t*BuLi Li-C _{β} -Wechselwirkungen für die Konformation eine Rolle zu spielen, zumal aus sterischen Gründen die β -C-Atome auf Lücke zu den Li-Atomen stehen sollten. Die Li-C _{α} -Bindungslängen (214.7(17)–237.0(14), Mittelwert 224.6 pm) entsprechen in etwa denen in vergleichbaren Verbindungen, während die Li-Li-Abstände in *t*BuLi (238.3(9)–243.1(8), Mittelwert 241.2 pm) signifikant kürzer sind (Li-Li und Li-C [pm] in EtLi^[41]: 255 bzw. 225, in MeLi^[5, 6]: 256 bzw. 227). Die relativ große Streuung der C-C- und Li-C-Abstände in *t*BuLi wird durch Fehlordnungen der *t*Bu-Gruppen verursacht.

*t*BuLi · Et₂O liegt im Kristall als Dimer vor, das aus der monomeren Einheit kristallographisch durch eine zweizählige Achse erzeugt wird (Abb. 3). Der zentrale viergliedrige

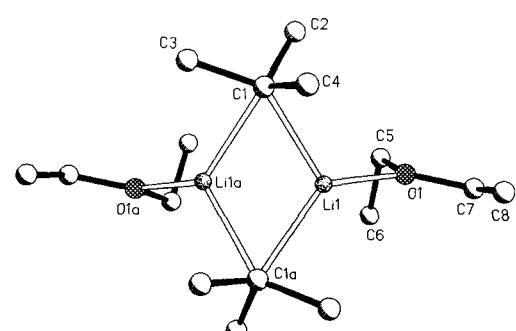


Abb. 3. Struktur von (*t*BuLi · Et₂O)₂ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Li1-C1 217.4(6), Li1-C1a 129.4(6), Li1-O1 194.0(5); Li1-C1-Li1a 63.6(2), C1-Li1-C1a 110.7(2).

Ring aus Li- und verbrückenden α -C-Atomen der *t*Bu-Gruppen ist stark entlang der Li-Li-Achse abgewinkelt (der Winkel zwischen den Ebenen Li1-C1-Li1a und Li1-C1a-Li1a beträgt $29.1(4)^\circ$), was durch den sterischen Anspruch der Et₂O-Moleküle und der *t*Bu-Gruppen bedingt ist. Die sterische Hinderung ist eine mögliche Erklärung für das Fehlen eines zweiten donierenden Ethermoleküls je Lithiumatom, wie es für *t*BuLi in Ether postuliert wurde^[26]. In diesem Zusammenhang sei noch angemerkt, daß Lösungen von *t*BuLi in Ether auch bei einem großen Überschuß an Ether (Et₂O:*t*BuLi \approx 6:1) über einen weitaus größeren Temperaturbereich stabil sind (bis ca. -40°C), als in NMR-Untersuchungen beobachtet^[26].

Experimentelles

Bei allen drei Verbindungen wurden zunächst aus den handelsüblichen Lösungen (in Hexan oder Pentan) das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. *n*BuLi: 2.9 g (46 mmol) *n*BuLi wurden bei -80°C unter ständigem Röhren tropfenweise mit vorgekühltem Pentan versetzt, bis eine homogene Lösung entstand (ca. 20 mL). Aus der Probe kristallisierten bei -90°C nach einer Woche farblose Kristallblöcke mit einem Schmelzpunkt von $-34(2)^\circ\text{C}$. *t*BuLi: 2.2 g (34 mmol) *t*BuLi wurden, wie für *n*BuLi beschrieben, mit Pentan versetzt (ca. 18 mL). Kristallisation über eine Woche bei -90°C ergab farblose längliche Blöcke. (*t*BuLi · Et₂O): Aus insgesamt fünf Ansätzen mit variierender Pentan/Ether-Zusammensetzung wurde das beste Ergebnis bei einer Mischung von 5 mL Pentan und 12 mL Ether für 2.2 g (34 mmol) *t*BuLi erzielt. Dabei wurde zunächst die entsprechende Menge Pentan und anschließend Ether (jeweils auf -60°C vorgekühlt) zum Feststoff zugetropft. Aus der blaßgelben Lösung kristallisierten farblose Blöcke mit einem Schmelzpunkt von $-38(2)^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 7. Dezember 1992 [Z 5732]

- [1] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford, 1974.
- [2] L. Brandsma, H. D. Verkrijse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Springer, Berlin, 1987.
- [3] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 262.
- [4] H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 681.
- [5] E. Weiss, E. C. A. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 197.
- [6] E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 265.
- [7] R. Zerger, G. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 44.
- [8] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6048.
- [9] H. Köster, D. Thoenes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 1.
- [10] A. Maercker, M. Bsata, W. Buchmeier, B. Engelen, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2547.
- [11] P. A. O'Neil, W. Clegg, Beitrag zur 14. Europäischen Kristallographischen Tagung (ECM14), **1992**, Enschede, Niederlande.
- [12] D. Hoffmann, P. von R. Schleyer, D. Stalke, unveröffentlicht.
- [13] D. Margerison, J. P. Newport, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 2058.
- [14] I. Craubner, *Z. Phys. Chem.* **1966**, 51, 225.
- [15] H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4664.
- [16] T. L. Brown, *Adv. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 365.
- [17] M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 654.
- [18] L. D. McKeever, R. Waack, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 750.
- [19] W. M. Scovell, B. Y. Kimura, T. G. Spiro, *J. Coord. Chem.* **1971**, 1, 107.
- [20] W. McLean, P. T. Murray, T. Baer, R. C. Jarnagin, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 2715.
- [21] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 308.
- [22] J. F. McGarry, C. A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 107, 1805.
- [23] W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, 6, 2371.
- [24] Kristalldaten: Röntgenstrukturanalysen mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung. Strukturlösung mit Direkten Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren an F^2 (SHELXL-92). R-Werte: $R1 := \sum |F_0 - F_c| / \sum F_0$, $wR2 := (\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2)^{0.5}$. 1: C_4H_9Li , Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 12$, $a = 1023.3(1)$, $b = 1676.3(2)$, $c = 836.3(1)$ pm, $\beta = 95.638(9)^\circ$, $V = 1.4277(3)$ nm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 0.894$ Mg m $^{-3}$; 4894 Reflexe, davon 1876 unabhängig und beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), wurden bei -120°C vermessen; sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, alle Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und frei isotrop verfeinert. $R1 = 0.0423$, $wR2 = 0.1097$ (alle Daten) bei 236 Parametern und 36 Restraints. 2: t -C₄H₉Li, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 144$, $a = 7535.6(6)$, $b = 1382.6(1)$, $c = 1707.8(1)$ pm, $\beta = 96.153(4)^\circ$, $V = 17.690(2)$ nm 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 0.866$ Mg m $^{-3}$; 21225 Reflexe, davon 5617 unabhängig und beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), wurden bei -93°C vermessen; sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome auf

berechneten Lagen nach einem Reitermodell verfeinert. $R1 = 0.0693$, $wR2 = 0.1823$ (alle Daten) bei 978 Parametern und 468 Restraints. 3: $C_8H_{19}LiO$, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $a = 1068.4(8)$, $b = 1356.4(9)$, $c = 1427.4(13)$ pm, $\beta = 95.47(8)^\circ$, $V = 2.059(3)$ nm 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 0.891$ Mg m $^{-3}$; 3843 Reflexe, davon 1114 unabhängig und beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), wurden bei -120°C vermessen, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome auf berechneten Lagen nach einem Reitermodell verfeinert. $R1 = 0.0729$, $wR = 0.1871$ (alle Daten) bei 116 Parametern und 42 Restraints. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [25] P. D. Bartlett, S. Friedman, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1771.
- [26] T. F. Bates, M. T. Clarke, R. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5109.
- [27] A. McPherson in *Preparation and Analysis of Protein Crystals*, Wiley Interscience, New York, 1982.
- [28] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, im Druck.
- [29] M. Veith, W. Frank, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 81.
- [30] M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 102, 308.

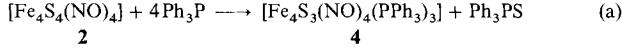
Vierkernige quaderförmige und sechskekernige prismenförmige Nitrosylsulfidoeisen-Cluster**

Von Michael J. Scott und Richard H. Holm*

Homometalla- [$[\text{Fe}_4(\mu_3-\text{S})_4]$] und Heterometallacubane [$[\text{MFe}_3(\mu_3-\text{S})_4]$] sowie der quaderförmige [$[\text{Fe}_3(\mu_3-\text{S})(\mu_2-\text{S})_3]$]-Cluster sind in der Eisen-Schwefel-Chemie und der Biochemie bekannt^[1]. [$[\text{MFe}_3\text{S}_4]$]-Cluster bilden momentan am besten die *unmittelbare* Koordinationssphäre der Mo- und V-Atome in den entsprechenden Cofaktoren der Nitrogenase nach^[1, 2]. Quaderförmige Cluster mit dem umgekehrten Fe/S-Verhältnis im Gerüst, [$[\text{Fe}_4(\mu_3-\text{S})_3]$], und ihre Heterometallanaloga [$[\text{MFe}_3(\mu_3-\text{S})_3]$] gewinnen jedoch im Hinblick auf das Kim-Rees-Modell des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase von *Azotobacter vinelandii* an Bedeutung. Dieser Cofaktor besteht aus quaderförmigen [$[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ -] und [$[\text{MoFe}_3\text{S}_3]$]-Einheiten, die über zwei μ_2 -S-Atome sowie ein drittes, nicht bekanntes Atom verbrückt sind und eine trigonale pseudosymmetrische Anordnung bilden^[3]. Unter Berücksichtigung der einzigen strukturell charakterisierten [$[\text{Fe}_4\text{S}_3]$]-Einheit im Anion [$[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_3]$]⁻ des schwarzen Roussinschen Salzes sowie eines nicht veröffentlichten Berichts über eine ähnliche Fe_4Se_3 -Verbindung^[4-7] haben wir die vierkernigen Fe-Cluster mit Nitrosyl- und Sulfidoliganden **1-5** untersucht.

$[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_3]$ ⁻	1	$[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_4(\text{PPh}_3)_3]$	4
$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{NO})_4]$	2	$[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_4(\text{PPh}_3)_3]^+$	5
$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{NO})_4]$ ⁻	3	$[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{NO})_6]$ ²⁻	6

In Reaktion (a) wird Verbindung **2**^[8] in siedendem Dichlormethan schnell in **4** umgewandelt. Die Struktur von **4**



zeigt (Abb. 1)^[9a], daß das anfangs vorliegende $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ ⁴⁻-Clustergerüst zur quaderförmigen $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ ⁴⁻-Einheit desulfuriert wurde^[10]. **4** ist nahezu ideal C_{3v} -symmetrisch, wobei die basalen Fe-Fe-Abstände im Bereich von 2.678(2)-2.780(2) Å und die basal-apicalen Abstände (zu Fe1) im Be-

[*] Prof. R. H. Holm, M. J. Scott
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (Grant GM 28856; Geräte für die Röntgenstrukturanalyse: Grant 1 S10 RR 02247) gefördert.