

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.

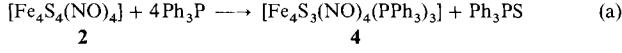
Vierkernige quaderförmige und sechskekernige prismenförmige Nitrosylsulfidoeisen-Cluster**

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.

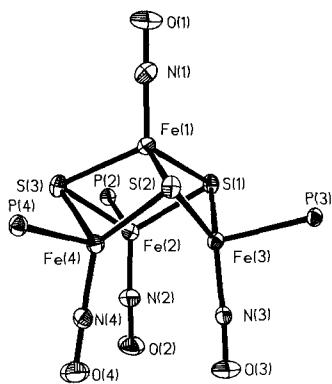
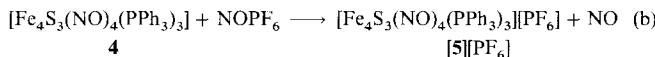


Abb. 1. Struktur von **4** (die Phenylgruppen wurden weggelassen, Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Fe1-Fe2 257.1(2), Fe1-Fe3 261.4(2), Fe1-Fe4 262.8(2), Fe2-Fe3 277.1(2), Fe2-Fe4 278.0(2), Fe3-Fe4 267.8(2), Fe1-S 224.3(17), Fe_b-S 221.4(7), Fe-P 224.8(5); S-Fe1-S 105.5(16), S-Fe1-N1 113.2(7), Fe1-S-Fe_b 71.5(7), Fe_b-S-Fe_b 76.6(18), S-Fe_b-S 107.5(14), S-Fe_b-N 124(6), S-Fe_b-P 95.7(20), N-Fe_b-P 98.1(5), Fe1-N1-O1 177.9(7), Fe_b-N-O 177.0(6). Mit Ausnahme einzelner Winkel sind diejenigen, die P-, S- und N-Atome enthalten, Mittelwerte unter Annahme idealisierter trigonaler Symmetrie ($\text{Fe}_b = \text{Fe}2\text{-Fe}4$).

reich von 2.571(2)–2.628(2) Å liegen. In Dichlormethan zeigt das elektronenreiche **4** zwei reversible ($i_p/i_a \approx 1$) Ein-Elektronen-Oxidationsschritte bei 0.00 und +1.03 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE). Reaktion (b)



liefert den monokationischen Cluster **5** mit $[\text{Fe}_4\text{S}_3]^{3-}$ -Einheit in isolierbarer Form. Die Reaktion von **4** mit 0.5 Äquiv. I₂ ergab ebenfalls **5**, jedoch als solvatisiertes Salz **5**[1], da **5** in Reaktionen, die eine längere Reaktionszeit als Reaktion (b) haben, partiell in **1** umgewandelt wird. In **5**[1] und in **5**[PF₆⁻] (Abb. 2)^[19b, c] ist das kationische Clustergerüst in etwa C_{3v}-symmetrisch. Analog zu den Clustern **2** und **3**^[18] ermöglicht der Strukturvergleich von **4** und **5** die qualitative Identifizierung des an der Oxidation beteiligten Molekül-orbitals. Die Fe-Fe-Abstände zu den apikalen Fe1-Atomen in **4** und **5** unterscheiden sich nur geringfügig. Die wichtigste

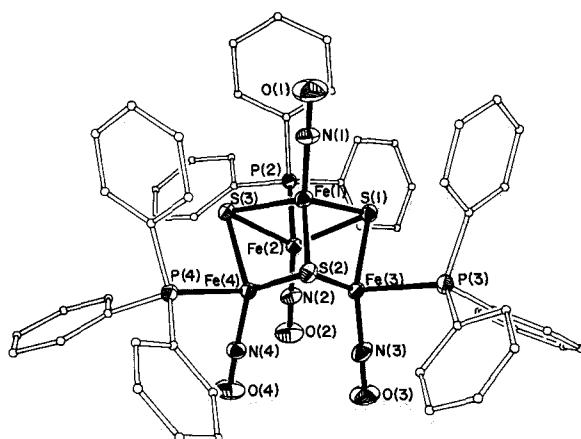
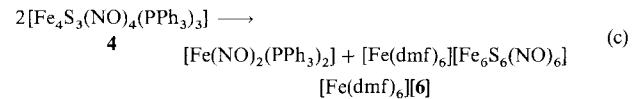


Abb. 2. Struktur von **5** im solvatisierten Salz **5**[1] (Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Fe1-Fe2 258.8(2), Fe1-Fe3 260.6(2), Fe1-Fe4 258.7(2), Fe2-Fe3 260.6(2), Fe2-Fe4 262.2(2), Fe3-Fe4 259.0(2), Fe1-S 224.0(9), Fe_b-S 220.6(9), Fe-P 228.0(6); S-Fe1-S 103(2), S-Fe1-N1 113.6(3), Fe1-S-Fe_b 71.4(4), Fe_b-S-Fe_b 72.4(7), S-Fe_b-S 107.4(9), S-Fe_b-N 125.4(17), S-Fe_b-P 92.3(4), N-Fe_b-P 98(3). Die Daten, die sich auf P-, S- und N-Atome beziehen, sind Mittelwerte unter Annahme idealisierter trigonaler Symmetrie ($\text{Fe}_b = \text{Fe}2\text{-Fe}4$). Die Orientierungen der Phenylgruppen in diesem Cluster und in **4** sind ähnlich. Die Strukturen von **5** in dieser Verbindung sowie im PF₆⁻-Salz sind im wesentlichen identisch.

Veränderung bei der Oxidation ist die Verringerung der basalen Fe-Fe-Abstände um 7–19 pm, die zu einem nahezu regulären Fe₄-Tetraeder in **5** führt. Folglich hat das HOMO von **4** beträchtlichen antibindenden Charakter bei den drei basalen Fe-Atomen.

Cluster **4** kann nicht nur oxidiert werden; er ist beispielsweise bei der Umsetzung mit einem Überschuß an Ph₃P in DMF bei 80 °C ein unmittelbarer Vorläufer für einen sechs-kernigen Clustertyp [Gl. (c)]. Das bei dieser Reaktion ent-



stehende Clustersalz wurde durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Aus dem Filtrat wurde darüber hinaus der einkernige Eisenkomplex erhalten und IR-spektroskopisch^[11] identifiziert (THF, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1721, 1677). In Gegenwart von Et₄NCl konnte direkt nach der Zugabe von Diethylether reines [Et₄N]₂**6** isoliert werden^[12]. Die Struktur des Dianions **6** in den Salzen mit Et₄N und [Fe(dmf)₆] als Gegenionen ist prismaförmig (Abb. 3)^[19e, f, 13] und stereochemisch analog zu den Strukturen von [Fe₆S₆L₆]²⁻ und [Fe₆S₆L₆]³⁻^[14]. Cluster **6** ist der erste dieses Strukturtyps

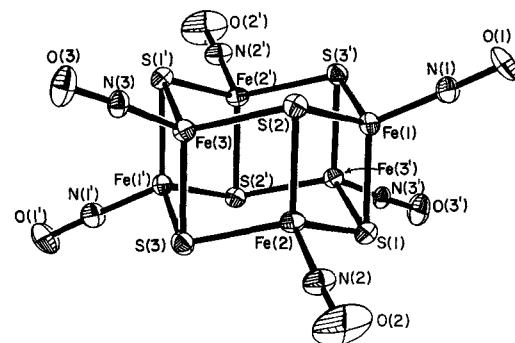


Abb. 3. Struktur von **6** als Et₄N⁺-Salz (Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Fe1-Fe2 266.3(2), Fe1-Fe3 265.6(2), Fe2-Fe3 265.9(2), Mittelwert Fe-S 222.1(5), Mittelwert Fe-N 166(1); Mittelwert Fe-N-O 176(1). Innerhalb der Fe₃S₃-Ringe vom Cyclohexantyp betragen die Mittelwerte S-Fe-S 113.2(9), Fe-S-Fe 111.9(8); innerhalb der Fe₂S₂-Rhomben betragen die Mittelwerte S-Fe-S 106.3(2) und Fe-S-Fe 73.6(2). Die Atome mit und ohne Strichindex sind über das Inversionszentrum verknüpft.

mit L ≠ RS⁻, RO⁻ oder Halogenid. Das [Fe₆S₆]⁸⁻-Gerüst in **6** ist im Vergleich zu demjenigen in den anderen Verbindungen dieses Typs komprimiert; die Fe-Fe- und Fe-S-Abstände sind etwa 0.1 bzw. 0.05 Å kürzer. Die bemerkenswerteste Eigenschaft von **6** ist die Bildung einer umfangreichen Elektronentransferserie. Im Intervall von –0.7 bis –1.7 V wurden vier aufeinanderfolgende reversible Reduktionen sowie einen quasi-reversiblen ($i_{pa}/i_{pc} < 1$), wohl Zwei-Elektronen-Oxidationsschritt nahe 0 V beobachtet (Abb. 4). Die relativ große Potentialdifferenz zwischen der zweiten und der dritten Reduktion deutet auf eine Strukturänderung hin. Im Gegensatz zu **6** zeigen die prismaförmigen [Fe₆S₆]⁴⁺- und [Fe₆S₆]³⁺-Cluster höchstens drei aufeinanderfolgende Redoxreaktionen^[14].

Die Cluster **1**, **4** und **5** eröffnen den Zugang zu quaderförmigen Fe₄S₃-Strukturen, wenn auch die Strukturen von den Nitrosylliganden signifikant beeinflusst sind. Folgende Eigenschaften resultieren zweifellos aus dem Vorhandensein der NO-Liganden aufgrund deren π -Bindung, deren Stabilisierung von niedrigen Oxidationsstufen und deren Verstärkung der Metall-Metall-Bindungen: 1) die reduktive De-

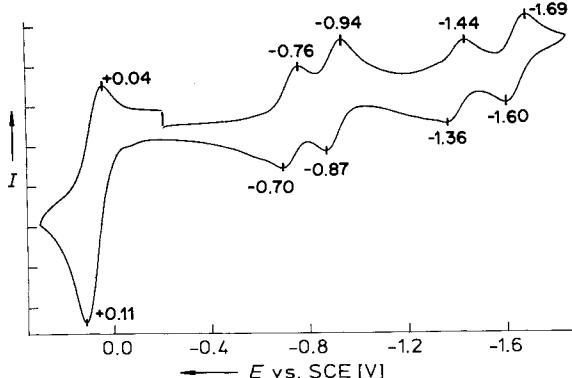


Abb. 4. Das Cyclovoltammogramm von **6** in Acetonitril wurde mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} unter Verwendung einer Pt-Arbeitselektrode aufgenommen; die Peakpotentiale gegenüber der gesättigten Kalomelelektrode sind angegeben. Folgende Werte wurden für die fünf Redoxschritte erhalten: $E_{1/2} = +0.07, -0.73, -0.90, -1.40$ und -1.64 V .

sulfurierung des Clustergerüsts (**2** \rightarrow **4**); 2) die fünf aufeinanderfolgenden Redoxschritte bei $\mathbf{6} \rightleftharpoons [\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{NO})_6]^{6-}$; 3) die geringe oder unregelmäßige ^{57}Fe -chemische Verschiebung aufgrund der Veränderung der Oxidationsstufe des Gerüsts bei gleicher Koordination ($[\text{Fe}_3(\text{NO})]$)^[15]; 4) stark differierende $\tilde{\nu}_{\text{NO}}$ -Werte als Folge der unterschiedlichen Oxidationsstufen (Vergleich **2/3** (1788/1787 (m), 1725 (vs) cm^{-1}), **2/6** (1788/1698 cm^{-1}) und **4/5** (Experimentelles) in Dichlormethan).

Obwohl die genannten Verbindungen in den Dimensionen den Cofaktor-Clustern^[2] ähneln, sind sie keinesfalls Modelle für diese. Sie können jedoch beim oxidativen Entfernen der NO-Liganden bei gleichbleibender Gerüststruktur synthetische Vorläufer von $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ -Clustern mit physiologisch naturnahen Oxidationsstufen sein. Solche Reaktionen werden zur Zeit untersucht.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter gereinigter Stickstoffatmosphäre und mit frisch entgasten Lösungsmitteln durchgeführt; als Matrix für die FAB-Massenspektrometrie diente 3-Nitrobenzylalkohol.

4: 2 [8] (5.00 g, 10.6 mmol) und Ph_3P (11.1 g, 42.4 mmol) wurden 3 h lang in Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt, danach der isolierte Niederschlag mit kaltem Dichlormethan ($2 \times 50 \text{ mL}$), Hexan und Diethylether gewaschen. Man erhielt 7.20 g (55%) eines schwarzen mikrokristallinen Feststoffes. IR (CH_2Cl_2), $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1757 \text{ (s)}, 1730 \text{ (vs)}, 1695 \text{ (m)}$. FAB-MS: m/z 1226 (5). **[5][I]: 4** (50 mg, 0.041 mmol) wurde in 15 mL Dichlormethan mit festem I_2 (6.0 mg, 0.024 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min lang gerührt, anschließend 70 mL Diethylether zugetropft. Eine Stunde nach der Iodzugabe zeigte das IR-Spektrum die komplekte Umwandlung von **4** in **5**; nach längerer Zeit traten Peaks von **1** auf. Die Lösung wurde bei 0°C ca. 15 h gelagert. Einkristalle der schwarzen Verbindung **[5][I] · 0.5CH₂Cl₂ · 0.5Et₂O** wurden in mäßiger Ausbeute isoliert. IR (CH_2Cl_2), $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1801 \text{ (m)}, 1782 \text{ (vs)}, 1738 \text{ (m)}$.

[5][PF₆]: 4 (175 mg, 0.143 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan mit festem NOPF_6 (25 mg, 0.14 mmol) versetzt, die Reaktionsmischung 30 min lang gerührt und anschließend 60 mL Diethylether zugetropft. Der isolierte Niederschlag wurde mit Diethylether gewaschen und ergab 87 mg (44%) eines schwarzen mikrokristallinen Feststoffes. IR (CH_2Cl_2), $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1803 \text{ (m)}, 1781 \text{ (vs)}, 1735 \text{ (m)}$. FAB-MS: m/z 1226 (5).

[Et₄N]₂[6]: 4 (1.00 g, 0.815 mmol) und Ph_3P (0.428 g, 1.63 mmol) wurden in 25 mL DMF 12 h lang auf 80°C erhitzt und die Lösung anschließend filtriert. Zum Filtrat wurde Et_4NCl (0.135 g, 0.815 mmol) gegeben, danach tropfenweise 300 mL Diethylether zugesetzt. Der isolierte Niederschlag wurde mit CH_2Cl_2 ($3 \times 20 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.242 g (56%) schwarze Mikrokristalle. IR (MeCN), $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1698 \text{ (vs)}$. FAB-MS: m/z 707 ($[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{NO})_6]^{6-}$).

Eingegangen am 8. Dezember 1992 [Z 5737]

[1] R. H. Holm, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 1.

[2] B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1377.

[3] J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677.

- [4] A. R. Butler, C. Glidewell, M.-H. Li, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, *32*, 335.
- [5] C. T.-W. Chu, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3245.
- [6] C. Glidewell, R. J. Lambert, M. E. Harman, M. B. Hursthous, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2685.
- [7] L. L. Nelson, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, **1981**; *Diss. Abstrs.* **1981**, *42/08B*, 3258. Unsere Darstellung von **4** ist der in diesem Zitat für $[\text{Fe}_4\text{Se}_3(\text{NO})_4(\text{PPPh}_3)_4]$ beschriebenen ähnlich.
- [8] C. T.-W. Chu, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3409.
- [9] Kristallographische Daten ($T = 243 \text{ K}$): a) $4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $P2_1/c$, $a = 12.277(3)$, $b = 19.835(3)$, $c = 25.113(5)$ Å, $\beta = 110.37(2)$ °, $V = 6016(2)$ Å³, $Z = 4$, 4669 unabhängige Reflexe, $R (R_w) = 0.0506$ (0.0491); b) $[\mathbf{5}][\mathbf{I}] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$, $P\bar{1}$, $a = 12.274(4)$, $b = 16.414(6)$, $c = 20.373(7)$ Å, $\alpha = 80.65(3)$, $\beta = 79.30(3)$, $\gamma = 75.44(3)$ °, $V = 3875(2)$ Å³, $Z = 2$, 6087 unabhängige Reflexe, $R (R_w) = 0.0623$ (0.0581); c) $[\mathbf{5}][\text{PF}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $P2_1/n$, $a = 12.540(3)$, $b = 29.268(6)$, $c = 19.367(4)$ Å, $V = 6863(3)$ Å³, $Z = 4$, 9023 unabhängige Reflexe, $R (R_w) = 0.0871$ (0.0916); d) $[\text{Fe}(\text{dmf})_6][\mathbf{3}]_2$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 16.991(5)$, $b = 17.269(4)$, $c = 17.834(4)$ Å, $\beta = 90.72(2)$ °, $Z = 4$; e) $[\text{Fe}(\text{dmf})_6][\mathbf{6}]$, $P\bar{1}$, $a = 8.920(2)$, $b = 10.985(3)$, $c = 11.972(4)$ Å, $\alpha = 95.23(2)$, $\beta = 97.49(2)$, $\gamma = 105.84(2)$ °, $Z = 1$; f) $(\text{Et}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$, $C2/c$, $a = 17.569(4)$, $b = 10.880(2)$, $c = 18.734(5)$ Å, $\beta = 91.55(2)$ °, $V = 3580(2)$ Å³, $Z = 4$, 1286 unabhängige Reflexe, $R (R_w) = 0.0469$ (0.0377). Die Daten wurden auf einem Nicolet-P3F-Diffraktometer unter Verwendung von $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung aufgenommen; Reflexe mit $F^2 > 3\sigma F^2$. Die Strukturen d) und e) wurden gelöst, aber nicht vollständig verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] Da die Cluster **1**–**6** lineare Fe-NO-Gruppen enthalten, nehmen wir den $[\text{NO}]^+$ -Formalismus in Annäherung zu den Fe-Oxidationsstufen an.
- [11] C. B. Ungerma, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3862.
- [12] Im Gegensatz dazu geht das System **2**/ $2\text{Ph}_3\text{P}$ in DMF bei 80°C keine Spaltung des Gerüsts ein, sondern liefert $[\text{Fe}(\text{dmf})_6][\mathbf{3}]_2$, das kristallographisch identifiziert wurde [9d].
- [13] Dieser Cluster wurde im folgenden Zitat erwähnt, eine Synthesemethode wurde nicht angegeben: J. C. K. Ma, L. F. Dahl, *Abstrs. 201st American Chemical Society Meeting*, Atlanta, 1991, INOR 502.
- [14] a) M. G. Kanatzidis, W. R. Hagen, W. R. Dunham, R. K. Lester, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 953; b) M. G. Kanatzidis, A. Salifoglou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2460, zit. Lit.; c) W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 150.
- [15] $\delta, \Delta E_Q (\text{mm s}^{-1}, 77 \text{ K})$: **4** ($\text{Fe}^{+0.5}$), 0.20, 1.07; **6** ($\text{Fe}^{+0.67}$), 0.26, 0.40; **5** ($\text{Fe}^{+0.75}$), 0.13, 0.37 (70%), 0.22, 1.50 (30%); **2** (Fe^{1+}), 0.20, 1.47. Siehe auch [8] und D. Sedney, W. M. Reiff, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, 231. Die chemischen Verschiebungen (δ) wurden auf metallisches Eisen bei Raumtemperatur bezogen.

Strukturell neuartige V^{III}-Komplexe mit zentraler $[\text{V}_3(\mu_3-\text{S})(\mu-\text{S}_2)_3]^{1+}$ - oder $[\text{V}_2(\mu-\text{O})(\mu-\text{SPh})_2]^{2+}$ -Einheit**

Von Norman S. Dean, Kirsten Folting, Emil Lobkovsky und George Christou*

Hauptsächlich aus zwei Gründen interessieren wir uns für die V-S- und V-O-Chemie: Erstens sind die mechanistischen Details der Umwandlung von Vanadylverunreinigungen im Rohöl zu polymeren V^{III}-Sulfiden während der Hydrodemettallierung (HDM) und Hydrodesulfurierung (HDS) bei der Erdölraffination noch nicht geklärt^[11]; dabei sind wahrscheinlich oxoverbrückte V^{III}-Verbindungen und vielkernige V^{III}-S-Aggregate Zwischenstufen in den Anfangs- bzw. Endstadien dieser Umwandlung. Zweitens ist es aufschlußreich, die V-S-Chemie mit der viel besser untersuchten Mo-S-Chemie zu vergleichen. Trotz vieler Ähnlichkeiten unterscheidet sich die V-S-Chemie hinreichend von der Mo-S-Chemie, um

[*] Prof. Dr. G. Christou, N. S. Dean, Dr. K. Folting, Dr. E. Lobkovsky
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, U.S. Department of Energy (Grant DE-FG02-87ER13702), gefördert.