

Abb. 4. Das Cyclovoltammogramm von **6** in Acetonitril wurde mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mVs^{-1} unter Verwendung einer Pt-Arbeits Elektrode aufgenommen; die Peakpotentiale gegenüber der gesättigten Kalomelektrode 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 **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 ($[\text{FeS}_3(\text{NO})]^{1+}$); 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 $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Clustern mit physiologisch naturgetreuen 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), $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1757$ (s), 1730 (vs), 1695 (m). FAB-MS: m/z 1226 (5).

[5][1]: **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 zugegeben. Eine Stunde nach der Iodzugabe zeigte das IR-Spektrum die komplette 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][1] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O} wurden in mäßiger Ausbeute isoliert. IR (CH_2Cl_2), $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1801$ (m), 1782 (vs), 1738 (m).**

[5][PF₆]: **4** (175 mg, 0.143 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan mit festem NOPF₆ (25 mg, 0.14 mmol) versetzt, die Reaktionsmischung 30 min lang gerührt und anschließend 60 mL Diethylether zugegeben. Der isolierte Niederschlag wurde mit Diethylether gewaschen und ergab 87 mg (44%) eines schwarzen mikrokristallinen Feststoffes. IR (CH_2Cl_2), $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1803$ (m), 1781 (vs), 1735 (m). FAB-MS: m/z 1226 (5).

[Et₄N][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 (McCN), $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1698$ (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. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2685.
 [7] L. L. Nelson, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, **1981**; *Diss. Abstr.* **1981**, 42/08B, 3258. Unsere Darstellung von **4** ist der in diesem Zitat für $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{NO})_6(\text{PPh}_3)_3]$ 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, $\beta = 110.37(2)^\circ$, $V = 6016(2)$ Å³, $Z = 4$, 4669 unabhängige Reflexe, R (R_w) = 0.0506 (0.0491); b) **[5][1] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}, $P1$, $a = 12.274(4)$, $b = 16.414(6)$, $c = 20.373(7)$ Å, $\alpha = 80.65(3)$, $\beta = 79.30(3)$, $\gamma = 75.44(3)^\circ$, $V = 3875(2)$ Å³, $Z = 2$, 6087 unabhängige Reflexe, R (R_w) = 0.0623 (0.0581); c) **[5][PF₆] \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) **[Fe(dmf)₆][3]**, monoklin, $P2_1/c$, $a = 16.991(5)$, $b = 17.269(4)$, $c = 17.834(4)$ Å, $\beta = 90.72(2)^\circ$, $Z = 4$; e) **[Fe(dmf)₆][6]**, $P1$, $a = 8.920(2)$, $b = 10.985(3)$, $c = 11.972(4)$ Å, $\alpha = 95.23(2)$, $\beta = 97.49(2)$, $\gamma = 105.84(2)^\circ$, $Z = 1$; f) **(Et₄N)₂[6]**, $C2/c$, $a = 17.569(4)$, $b = 10.880(2)$, $c = 18.734(5)$ Å, $\beta = 91.55(2)^\circ$, $V = 3580(2)$ Å³, $Z = 4$, 1286 unabhängige Reflexe, R (R_w) = 0.0469 (0.0377). Die Daten wurden auf einem Nicolet-P3F-Diffraktometer unter Verwendung von MoK_α -Strahlung aufgenommen; Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma F_o^2$. 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. Ungermann, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3862.
 [12] Im Gegensatz dazu geht das System **2/2Ph₃P** in DMF bei 80°C keine Spaltung des Gerüsts ein, sondern liefert $[\text{Fe}(\text{dmf})_6][3]_2$, 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] δ , ΔE_Q (mm s⁻¹, 77 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*

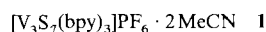
Hauptsächlich aus zwei Gründen interessieren wir uns für die V-S- und V-O-Chemie: Erstens sind die mechanistischen Details der Umwandlung von Vanadylverunreinigungen im Rohöl zu polymeren V^{III}-Sulfiden während der Hydrodemetallierung (HDM) und Hydrodesulfurierung (HDS) bei der Erdölraffination noch nicht geklärt^[1]; 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.

nicht nur eine routinemäßige Erweiterung der letzteren zu sein. Wir beschreiben hier zwei neue Strukturtypen von V-Verbindungen, und vergleichen diese mit Mo-Verbindungen.

Wird $[\text{V}(\text{SPh})_2(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) mit 4 Äquivalenten Schwefel in heißem MeCN versetzt, bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, aus der Komplex **1** in 35–40 % Ausbeute isoliert werden kann^[2, 16]. Die Struktur des



Kations von **1** (Abb. 1) besteht aus einer $[\text{V}_3(\mu_3\text{-S})]$ -Einheit mit drei kantenüberbrückenden $\eta^2:\eta^2:\mu\text{-S}_2^{2-}$ - und drei chelatisierenden Bipyridinliganden. Die S_2^{2-} -Liganden verbrück-

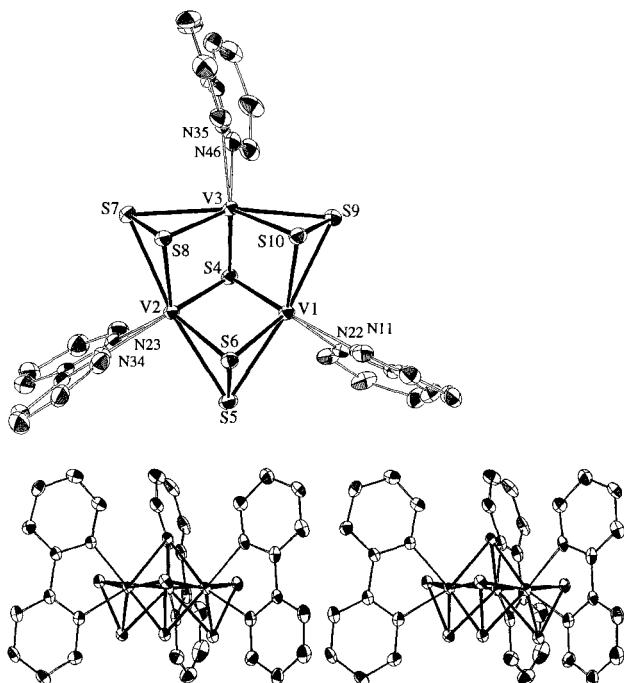


Abb. 1. ORTEP-Darstellung und Stereobild (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des Kations von Komplex **1**. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°]: V1-V2 2.770(1), V1-V3 2.767(1), V2-V3 2.750(1), S5-S6 2.040(2), S7-S8 2.034(2), S9-S10 2.032(2), V1-S4 2.329(2), V1-S5 2.470(2), V1-S6 2.381(2), V1-S9 2.483(2), V1-S10 2.354(2), V1-N11 2.204(4), V1-N22 2.210(4), V2-S4 2.329(2), V2-S5 2.497(2), V2-S6 2.361(2), V2-S7 2.467(2), V2-S8 2.392(2), V2-N23 2.183(4), V2-N34 2.189(4), V3-S4 2.314(2), V3-S7 2.484(2), V3-S8 2.357(2), V3-S9 2.473(2), V3-S10 2.386(2), V3-N35 2.181(4), V3-N46 2.190(4); V2-V1-V3 59.56(3), V1-V2-V3 60.17(3), V2-V3-V1 60.27(3), V1-S4-V2 72.97(5), V1-S4-V3 73.15(5), V2-S4-V3 72.63(5), V1-S5-V2 67.80(4), V1-S6-V2 71.49(5), V1-S9-V3 67.88(4), V1-S10-V3 71.44(5), V2-S7-V3 67.49(4), V2-S8-V3 70.76(5).

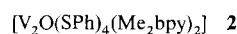
ken asymmetrisch mit einer längeren (durchschnittlich 2.479 Å) und einer kürzeren (durchschnittlich 2.372 Å) Bindung zu jedem V-Atom; die längeren V-S-Bindungen werden zu den S-Atomen gebildet, die nahezu coplanar zu dem V_3 -Dreieck angeordnet sind (Abb. 1). Die Verbindung ist annähernd C_{3v} -symmetrisch, und die V-Atome haben die seltene Koordinationszahl sieben. Komplex **1** ist die erste V-Verbindung mit zentraler $[\text{M}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]$ -Einheit^[13], wenn auch ein Komplex mit $[\text{V}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3]$ -Gerüst bekannt ist^[4]. Es gibt mehrere Komplexe mit der zentralen $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3]$ -Einheit^[5], aber keinen mit terminalen Bipyridinliganden wie **1**. Das $[\text{M}_3\text{E}(\text{S}_2)_3]$ -Gerüst ist auch für $\text{M} = \text{W}$, $\text{E} = \text{S}$ ^[6] und $\text{M} = \text{Ti}$, $\text{E} = \text{O}$ ^[7] bekannt.

Die V^{III} - und Mo^{IV} -Einheiten sind isoelektronisch. **1** und die entsprechenden Mo-Komplexe sind sowohl im Festkör-

per als auch in Lösung diamagnetisch, so daß ein gut aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN aufgenommen werden kann. Eine EHMO-Rechnung am Modellsystem $[\text{V}_3\text{S}_7(\text{NH}_3)_6]^+$ untermauert ebenfalls den Diamagnetismus von **1**. Das berechnete HOMO ist ein entarteter Orbitalsatz vom e -Typ, dessen Metall-Metall-Bindungscharakter hauptsächlich (ca. 70 %) auf Metall-d-Orbitale zurückzuführen ist. Das LUMO mit a_2 -Symmetrie liegt energetisch 1.3 eV über dem HOMO und ist (ca. 70 %) aus einer antibindenden Kombination von Metall-d-Orbitalen zusammengesetzt.

Das Cyclovoltammogramm von **1** in MeCN weist eine reversible Einelektronenoxidation bei -0.47 V (gegen Fc/Fc^+) auf. Die durch Elektrolyse bei einer definierten Spannung erzeugte oxidierte Spezies zeigt kein EPR-Signal bei 298 K oder 77 K. Beim Abkühlen auf 5 K beobachtet man ein breites, unaufgelöstes EPR-Signal im Bereich von $g \approx 2$. Dieses Verhalten, das auf eine schnelle Relaxation hinweist, stimmt mit der von der EHMO-Berechnung nahegelegten Annahme überein, daß sich die oxidierte Spezies in einem 2E -Zustand befindet. Dieser Zustand hat energetisch tief liegende angeregte Zustände, die auf die zu erwartende Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen sind. Auch die Kopplung des Elektrons mit allen drei Vanadiumkernen würde zu einer weiteren Verbreiterung des EPR-Signals beitragen.

Die Hydrolyse von $\text{NEt}_4[\text{V}(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{SPh})_4]$ ($\text{Me}_2\text{bpy} = 4,4'$ -Dimethylbipyridin) durch im Lösungsmittel MeCN unbeabsichtigt vorhandenes H_2O führt zur Bildung kleiner Mengen des grünen Komplexes **2**^[8, 16]. Dieser Komplex kann gezielt und in mäßiger Ausbeute (40–50 %)



durch kontrollierte Hydrolyse eines Gemischs von $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, NaSPh und Me_2bpy in THF hergestellt werden. Die kristallographisch bedingte C_2 -symmetrische Struktur von **2** (Abb. 2) besteht aus zwei flächenverknüpften Oktaedern, wobei die V-Zentren durch einen Oxo- und zwei PhS^- -Liganden verbrückt sind. Die verbrückte zentrale

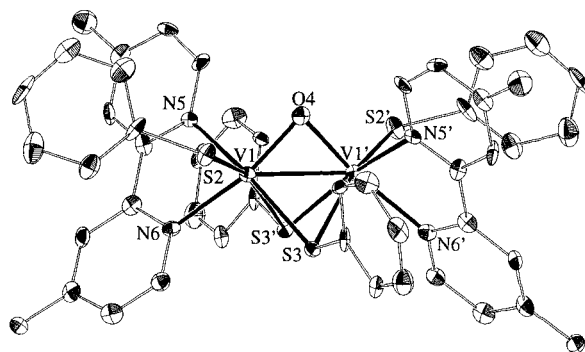
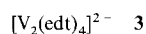


Abb. 2. ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von Komplex **2**. Gestrichene und ungestrichene Atome werden durch eine kristallographische C_2 -Achse ineinander überführt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: V1-V1' 2.579(3), V1-S2 2.394(3), V1-S3 2.432(2), V1-S3' 2.493(3), V1-O4 1.841(6), V1-N5 2.152(6), V1-N6 2.184(7); V1-O4-V1' 88.9(3), V1-S3-V1' 63.15(8).

$[\text{M}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-SPh})_2]^{2+}$ -Einheit ist für $\text{M} = \text{Vanadium}$ einzigartig, aber auch bei anderen Metallen extrem selten; man konnte sie bisher nur in zwei Mo^{VI} -Dimeren in einer sehr unsymmetrischen Form nachweisen^[9]. Eine Hydroxo/Bisthiolato-verbrückte Einheit in $[\text{Cp}_2\text{Cl}_3\text{Mo}_2(\text{OH})(\text{SMe})_2]$ ^[10] und einige Sulfido/Bisthiolato-verbrückte Einheiten sind bekannt^[11]. Die confacial-bioktaedrische Anordnung ist –

im Gegensatz zu einfach verbrückten $[V-O-V]^{4+}$ -Einheiten, die meist linear (oder fast linear) sind^[12] – neu bei V^{III} -O-Verbindungen. In $[V_2O(OAc)_2(tacn)_2]^{2+}$ ($tacn = 1,4,7$ -Triazacyclononan) ist die V-O-V-Einheit beispielsweise mit einem Winkel von 130.2° abgelenkt^[13]. Der $V \cdots V$ -Abstand in **2** ($2.579(3) \text{ \AA}$) ist kürzer als in **1** und mit dem im Komplex-Ion **3** ($edt = \text{Ethan-1,2-dithiolat}$) vergleichbar^[14].



In Analogie zu **3** weisen EHMO-Rechnungen am Modellkomplex $[V_2O(SH)_4(NH_3)_4]$ auf eine V-V-Bindung in **2** hin. Dies stimmt auch mit dem spitzen $V1-S3-V1'$ -Winkel (ca. 63°) überein. Das kleine magnetische Moment von **2** (ca. $0.6 \mu_B$ pro Vanadium) deutet auf die Kopplung der verbleibenden zwei Elektronen durch brückenvermittelte antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen hin (wieder in Analogie zu **3**), die zu einem Singulett-Grundzustand und einem angeregten Triplett-Zustand führt. So ist **2** ein seltenes Beispiel für V^{III} -Verbindungen mit V-V-Bindung^[14, 15].

Somit ist die V-S-Chemie auch weiterhin eine Quelle interessanter neuer Strukturtypen und neuer V^{III} -Verbindungen mit V-V-Bindungen und/oder starken Wechselwirkungen, die sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede zur Mo-S-Chemie aufweist. So hat Komplex **1** ein strukturell und elektronisch analoges Gerüst zu dem einer wohlbekannten Klasse von Mo-S-Verbindungen, während es für **2** keine exakte Analogverbindung gibt.

Experimentelles

1: Schwefel (0.128 g , 4.00 mmol) wurde zu einer Lösung von $[V(SPh)_2(bpy)_2]PF_6$ [**17**] (0.722 g , 1.00 mmol) in MeCN (35 mL) gegeben; man erhitzte die Lösung für $2-3 \text{ h}$ auf 65°C . Die ursprünglich dunkelrote Lösung wurde langsam dunkelgrün, und es bildete sich ein lohfarbener Niederschlag. Man filtrierte die Lösung und engte das Filtrat um 50% ein. Nach Zugabe von Et_2O (30 mL) und Kühlen der Lösung auf 0°C für ca. 15 h fällt **1** als grünes Pulver aus (0.12 g , 37% Ausbeute).

2: $[VCl_3(thf)_3]$ (0.711 g , 2.00 mmol), NaSPh (0.798 g , 6.00 mmol) und Me_2bpy (0.368 g , 2.00 mmol) wurden unter Rühren in THF (40 mL) gelöst. Nach 1 h wurde Wasser (0.018 mL , 1.0 mmol) zugegeben, wodurch die rote/purpurne Lösung schnell dunkelgrün wurde. Nach einer weiteren Stunde wurde die Lösung filtriert, und das Filtrat auf 10 mL eingengt. Nach Zugabe von 40 mL Et_2O fiel **2** als dunkelgrünes Pulver aus (0.380 g , 41.2% Ausbeute).

Eingegangen am 14. Oktober 1992 [Z 5625]

- [1] a) B. G. Silbernagel, R. R. Mohan, G. H. Singhal, *ACS Symp. Ser.* **1984**, 248, 91; b) B. G. Silbernagel, *J. Catal.* **1979**, 56, 315; c) S. Asaoka, S. Nakata, C. Takeuchi, *ACS Symp. Ser.* **1987**, 344, 275; d) M. Rose-Brussin, D. Moranta, *Appl. Catal.* **1984**, 11, 85; e) P. C. H. Mitchell, C. E. Scott, J. P. Bonelle, J. G. Grimblot, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, 81, 1047.
- [2] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse für Komplex **1**. Kristalldaten: $C_{30}H_{24}N_6S_2V_3PF_6 \cdot 2CH_3CN$, triklin, $P\bar{1}$, $T = -156^\circ\text{C}$, $a = 12.438(2)$, $b = 14.468(2)$, $c = 11.528(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.40(1)$, $\beta = 90.39(1)$, $\gamma = 85.09(1)^\circ$, $V = 2066.18 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $6^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$, 533 verfeinerte Parameter, 4546 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.0450$, $R_w = 0.0468$.
- [3] $[V_3S(S_2)_3\{S_2CN(iBu)_2\}_3]$ und $[V_3S(S_2)_3\{S_2CN(iBu)_2\}_3]^-$ wurden in einem Konferenz-Abstract erwähnt: S. G. Novick, E. I. Stiefel, H. H. Murray, *Abstracts of Papers, 4th Chemical Congress of North America, New York, American Chemical Society, Washington D.C., 1991*; INOR 372. Die Metallzentren haben in diesen Verbindungen jedoch andere Oxidationsstufen als in Komplex **1** ($2V^{IV}$, V^{III} bzw. V^{IV} , $2V^{III}$).
- [4] J. K. Money, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 507.
- [5] a) J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, 11, 607; b) A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 434; c) H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, B. Meyer, D. Mootz, H. Wunderlich, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 975; d) T. R. Halbert, K. McGauley, W. H. Pan, R. S. Czernuszewicz, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1849; e) P. Klingelhöfer, U. Müller, C. Friebe, J. Pebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 22; f) V. P. Fedin, Y. V. Mironov, A. V. Virovets, N. V. Podbereskaya, V. Ye. Fedorov, *Polyhedron* **1992**, 11, 2083.

- [6] a) V. P. Fedin, M. N. Sokolov, O. A. Geras'ko, B. A. Kolesov, Y. Ye. Fedorov, A. V. Mironov, D. S. Yufit, Yu. L. Slovohtov, Yu. T. Struchkov, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 175, 217; b) V. P. Fedin, M. N. Sokolov, K. G. Myakishev, O. A. Geras'ko, V. Ye. Fedorov, J. Macicek, *Polyhedron* **1991**, 10, 1311.
- [7] U. Müller, V. Krug, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 293.
- [8] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse für Komplex **2**. Kristalldaten: $C_{48}H_{44}N_4OS_4V_2 \cdot OC_4H_8$, monoklin, $C2/c$, $a = 16.954(3)$, $b = 15.969(2)$, $c = 18.830(3) \text{ \AA}$, $\beta = 107.96(1)^\circ$, $V = 4849.49 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $6^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$, 291 verfeinerte Parameter, 2115 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.0644$, $R_w = 0.0646$.
- [9] a) J. R. Dilworth, B. D. Neaves, P. Dahlstrom, J. Hyde, J. A. Zubieta, *Trans. Met. Chem.* **1982**, 7, 257; b) K. Yamamouchi, J. E. Enemark, J. W. McDonald, W. E. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3529.
- [10] C. Coudwell, B. Meunier, K. Prout, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 603.
- [11] a) P. M. Boorman, K. A. Kerr, V. D. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 506; b) T. E. Wolf, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4140.
- [12] a) P. Chandrasekhar, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3677; b) J. K. Money, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, *ibid.* **1987**, 26, 944; c) J. A. Jensen, G. S. Girolomi, *ibid.* **1989**, 28, 2114; d) G. Christou, D. Heinrich, J. K. Money, J. R. Rambo, J. C. Huffman, K. Folting, *Polyhedron* **1989**, 8, 1723; e) P. Knopp, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 363; f) S. G. Brand, N. Edelstein, C. J. Hawkins, G. Shalimoff, M. R. Snow, E. R. T. Tieckink, *ibid.* **1990**, 29, 434; g) Y. Zhang, R. H. Holm, *ibid.* **1990**, 29, 911.
- [13] a) K. Wiegardt, M. Köppen, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1530; b) M. Köppen, G. Fresen, K. Wiegardt, R. M. Llusar, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 721.
- [14] a) R. W. Wiggins, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1314; b) D. Szymies, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 885; c) J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3179.
- [15] a) O. A. Rajan, M. McKenna, J. Noordik, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski-Dubois, *Organometallics* **1984**, 3, 831; b) S. Gambarotta, M. Mazzanti, C. Floriani, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1116; c) J. Darkwa, J. R. Lockmeyer, P. D. W. Boyd, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 141.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56896, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] N. S. Dean, G. Christou, unveröffentlicht.

Die ersten solvensfreien Chelat- und Cuban-artigen Bariumkomplexe: effektive Sol-Gel-Bildner**

Von Sushil K. Pandey, Alexander Steiner, Herbert W. Roesky* und Dietmar Stalke

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclophosphazene^[1] sind wichtige Substanzen als Vorstufen für die Polymerchemie^[2]. Die Chemie dieser Verbindungen, besonders die von Cyclophosphazenen mit Ba-N-Verknüpfungen, ist bislang kaum erforscht und unseres Wissens keine Phosphazene-Barium-Verbindung bekannt. Bis 1990^[3] waren auch molekulare Bariumamide gänzlich unbekannt. Besonders diesen galt unser Interesse, da sie als Ausgangsverbindungen zur Synthese komplexer Oxide, wie sie bei Hochtemperatursupraleitern^[4] verwendet werden, dienen können. Die Hydrate der Metalloxide können über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden.

Wir berichten hier über die ersten solvensfreien Chelat- und Cuban-artigen Bariumkomplexe aus Bariumbis(trime-

*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. S. K. Pandey, Dipl.-Chem. A. Steiner, Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S. K. P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums.