

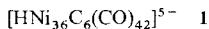
- [8] Stereoselektive Synthesen  $C_2$ -symmetrischer 1,3-Diamine: a) S. E. Denmark, J.-H. Kim, *Synthesis* **1992**, 229; b) D. Pini, A. Mastantuono, G. Uccello-Barretta, A. Iuliano, P. Salvadori, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9613.
- [9] Übersichtsartikel zur SAMP/RAMP-Methode: a) D. Enders in *Asymmetric Synthesis, Vol. 3 B* (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, S. 275; b) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, 65, 173; c) D. Enders, M. Klatt in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 178.
- [10] Beispiele zur 1,2-Addition an Hydrazone: a) D. Enders, J. Schankat, M. Klatt, *Synlett* **1994**, 795, zit. Lit.; b) D. Enders, U. Reinhold, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1219; c) *Liebigs Ann.* **1996**, 11.
- [11] A. Alexakis, N. Lensen, J.-P. Tranchier, P. Mangeney, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4563.
- [12] a) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 29; b) D. Enders, R. Funk, M. Klatt, G. Raabe, E. R. Hovestreydt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 418; c) S. E. Denmark, O. Nicaise, *Synlett* **1993**, 359.
- [13] a) T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4763; b) T. Imamoto, Y. Sugiura, *J. Organomet. Chem.* **1985**, C21, 285; c) T. Imamoto, Y. Sugiura, N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4233; d) T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Tawarayama, Y. Sugiura, T. Mita, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3904.
- [14] a) C. Nübling, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1987**; b) S. E. Denmark, O. Nicaise, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6219.
- [15] Alle neuen Verbindungen ergaben passende IR-, NMR- und massenspektroskopische Daten sowie korrekte Elementaranalysen oder hochauflöste Massenspektren (HRMS).
- [16] CSP für **4a–c** und **4e**: XE-60-S-Valin-S-X-Phenylethylamid, Trägergas Wasserstoff, CSP für HPLC von **4f** (S,S)-Whelk-O, Laufmittel Cyclohexan/Isooctylalkohol. Bei den NMR-Verschiebungsexperimenten wurde  $(-)(R)$ -1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol als chirales Cosolvens verwendet. Die Racemate wurden analog aus den Bis(dimethylhydrazenen) synthetisiert.
- [17] M. H. Nantz, D. A. Lee, D. M. Bender, A. H. Roohi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6653;  $(2R,3R)$ -2,3-Diacetamidotobutan:  $[\alpha]_D^{25} = +44.9$  ( $c = 0.049$ , Butanon), Lit.  $[\alpha]_D^{25} = +54.7$  ( $c = 0.098$ , Butanon); Schmp.:  $195^\circ\text{C}$ , Lit.:  $203.7 - 204.3^\circ\text{C}$ .

## Synthese und Kristallstruktur des Hexaanions $[\text{Ni}_{32}\text{C}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ : ein ausgedehntes Fragment des $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Gitters, stabilisiert in einer Hülle aus kantenverbrückenden Carbonylliganden\*\*

Francesca Calderoni, Francesco Demartin,  
M. Carmela Iapalucci und Giuliano Longoni\*

Höherkernige Carbonylcluster der Übergangsmetalle stehen häufig in enger Beziehung zu Bruchstücken von Metallgittern. Eher selten sind Cluster, die als ausgedehnte, Ligandenhüllen-stabilisierte Ausschnitte aus Kristallgittern binärer Verbindungen angesehen werden können, obwohl es auch zu diesem Clustertyp einige wichtige Beispiele gibt<sup>[1, 2]</sup>. Carbonylmétall-Cluster mit der eingangs genannten Eigenschaft sind von großem Interesse, da sie von der Molekülebene her einen Zugang zu neuen Materialien ermöglichen<sup>[3]</sup> und sowohl für experimentelle<sup>[4]</sup> als auch theoretische Studien als Modelle dienen können<sup>[5]</sup>.

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Synthese und Kristallstruktur des Carbidonickelclusters **1** und über das entsprechende Hexaanion **2**<sup>[6]</sup>. Der innere  $\text{Ni}_{32}\text{C}_6$ -Kern dieses



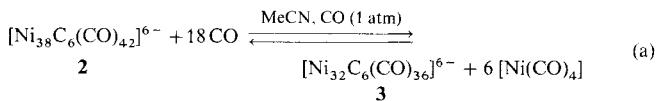
[\*] Prof. G. Longoni, Dr. F. Calderoni, Dr. M. C. Iapalucci  
Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica  
viale Risorgimento 4, I-40136 Bologna (Italien)  
Telefax: Int. + 51/6443690  
E-mail: LONGONI@MS.FCI.UNIBO.IT

Prof. F. Demartin  
Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochemica Inorganica, Milano

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologia (MURST) gefördert. G. L. dankt dem HCM-Programm der Europäischen Kommission für die Unterstützung.

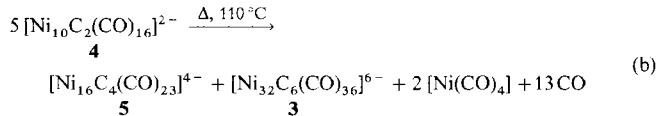
Clusters steht in enger Beziehung zum gekappt-oktaedrischen  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Fragment des  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Gitters, wie es z.B. in  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  vorliegt<sup>[7]</sup>. Die Methoden zur Herstellung dieser Carbidonickel-Cluster wurden vor kurzem verbessert, und damit ist es nun möglich, ihre Reaktivität zu untersuchen. Dabei gelang uns die Synthese des neuen  $[\text{Ni}_{32}\text{C}_6(\mu\text{-CO})_{36}]^{6-}$ -Hexaanions **3** und die Aufklärung seiner Struktur im Kristall. Dieses besteht aus dem genannten  $\text{M}_{32}\text{C}_6$ -Fragment und einer Hülle aus 36 Carbonylgruppen, die die Kanten dieses Fragments überbrücken und damit stabilisieren.

**3** ist über den Abbau von **2** mit Kohlenmonoxid unter Atmosphärendruck erhältlich [Gl. (a)] sowie über die thermische Zersetzung von  $[\text{Ni}_{10}\text{C}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$  **4**<sup>[8]</sup> in Diglyme bei  $110^\circ\text{C}$  unter Stickstoff [Gl. (b)].



Das Gleichgewicht (a) wird auf die rechte Seite verschoben, indem  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  im Vakuum entfernt und die Lösung erneut einer Kohlenmonoxidatmosphäre ausgesetzt wird. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt die Entstehung von  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  und eine Veränderung im Muster der Carbonyl-Absorptionsbanden von **2** (1992s, 1877s, 1862s  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>. Im Verlauf der Reaktion wurde die den terminalen Carbonylgruppen zuzuordnende Absorptionsbande (1992  $\text{cm}^{-1}$ ) zunehmend schwächer. Die beiden den kantenüberbrückenden Carbonylgruppen zuzuordnenden Banden fielen zu einer einzigen zusammen, die zu etwas höherer Wellenzahl verschoben war. Die intermediären IR-Banden legen die mögliche Bildung von  $[\text{Ni}_{38-x}\text{C}_6(\text{CO})_{42-x}]^{6-}$ -Clustern ( $x = 1 - 5$ ) über schrittweise Eliminierungen von  $\text{Ni}(\text{CO})$ -Einheiten nahe. Alle  $[\text{Ni}_{38-x}\text{C}_6(\text{CO})_{42-x}]^{6-}$ -Cluster ( $x = 0 - 6$ ) hätten konstant  $6n + 19$  besetzte Valenzorbitale, und aus diesem Grund sollte jedes Glied der Reihe sowohl unter sterischen als auch elektronischen Gesichtspunkten existenzfähig sein. Das Verbindungspaar  $[\text{Ni}_{34}\text{C}_4(\text{CO})_{38}]^{6-}$  und  $[\text{Ni}_{35}\text{C}_4(\text{CO})_{39}]^{6-}$  ist ein bekanntes Beispiel für dieses Verhalten<sup>[9]</sup>. Das Endprodukt **3** zeigt eine einzelne scharfe Carbonyl-Absorptionsbande bei  $1889 \text{ cm}^{-1}$ .

Alternativ dazu wurde **3** auch durch thermische Zersetzung von **4** in Diglyme erhalten, die näherungsweise gemäß Gleichung (b) verläuft.



Aufgrund ihrer sehr geringen Löslichkeit fallen die Salze von **3**, neben weiteren unlöslichen anorganischen Verbindungen, aus der **5**<sup>[10]</sup> enthaltenden Reaktionslösung aus. Die quartären Ammonium- und Phosphoniumsalze wurden zur Reinigung mit MeCN extrahiert und durch Überschichten der Extrakte mit Diisopropylether kristallisiert.

Die Elementarzelle des  $[\text{PPH}_3\text{Me}]_6$ -Salzes von **3** enthält ein Clusteranion auf einem kristallographischen Inversionszentrum, sechs Kationen und vier Moleküle Acetonitril<sup>[11]</sup>. Die Struktur von **3**, die idealisierte  $O_h$ -Symmetrie aufweist, ist in Abbildung 1 dargestellt. Das gekappt-oktaedrische  $\text{Ni}_{32}\text{C}_6$ -Gefürt von **3** stimmt mit dem des entsprechenden Fragments in **1** überein und hat sehr kurze interatomare Abstände. Die Struktur enthält einen zentralen, leeren  $\text{Ni}_8$ -Würfel ( $\text{Ni}-\text{Ni}_{\text{mittl.}} = 2.397 \text{ \AA}$ ), dessen sechs Flächen von Kohlenstoffatomen überkappt sind, die einen  $C_6$ -Oktaeder ohne bindende Wechselwirkung zwischen den C-Atomen beschreiben. Diese innere  $\text{Ni}_8\text{C}_6$ -Einheit ist von einer  $\text{Ni}_{24}$ -Hülle in Form eines an allen Ecken

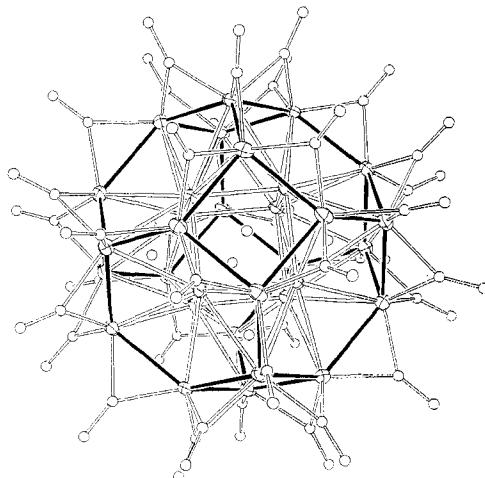


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Die schwarz gezeichneten Ni-Ni-Bindungen dienen zur Verdeutlichung des äußeren gekappten  $\text{Ni}_{24}$ -Oktaeders; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ni-C<sub>Carbid</sub>-Bindungen nicht gezeigt.

gekappten Oktaeders umgeben ( $\text{Ni}-\text{Ni}_{\text{mittl.}} = 2.461 \text{ \AA}$ ). Die Ni-Atome der  $\text{Ni}_{24}$ -Hülle sind so angeordnet, daß sich sechs quadratisch-antiprismatische Hohlräume ergeben. Diese sind von den sechs Carbid-C-Atomen besetzt ( $\text{Ni}-\text{C}_{\text{mittl.}} = 2.062 \text{ \AA}$ ). Jedes Ni-Atom des inneren Würfels befindet sich ca.  $0.93 \text{ \AA}$  unterhalb des Mittelpunktes jeder hexagonalen Fläche der äußeren  $\text{Ni}_{24}$ -Hülle (mittlerer Abstand  $\text{Ni}_{\text{innen}}-\text{Ni}_{\text{außen}} = 2.643 \text{ \AA}$ ) und ist zwölffach koordiniert; die Abstände zu sechs Ni-Atomen der äußeren Schicht, drei Ni-Atomen des inneren Würfels und zu drei Carbid-C-Atomen entsprechen bindenden Abständen.

Im Festkörper hat **3** ausschließlich kantenüberbrückende Carbonylgruppen ( $\text{Ni}-\text{C}_{\text{mittl.}} = 1.917$ ;  $\text{C}-\text{O}_{\text{mittl.}} = 1.152 \text{ \AA}$ ), die sämtliche Ni-Ni-Kanten der äußeren  $\text{Ni}_{24}$ -Hülle verbrücken. Dieses Strukturmerkmal erinnert an chemiesorbiertes CO an Metalloberflächen bei geringer Bedeckung<sup>[12]</sup>. In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von gelöstem **3** bleibt die Anordnung der Carbonylliganden in Lösung erhalten. Daraus ergibt sich, daß ein  $\text{Ni}_{32}\text{C}_6^6$ -Molekülion, welches identisch ist mit der  $\text{Cr}_{32}\text{C}_6$ -Baueinheit des Carbids  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ <sup>[7, 13]</sup>, in einer Hülle aus 36 Carbonylliganden stabilisiert werden konnte. Die Isolierung und Charakterisierung von **3** beweisen außerdem die schon früher an einer  $[\text{Ni}_{32}\text{C}_6(\text{CO})_{36}]^{n-}$ -Modellverbindung durchgeführten LCGTO-LDF-Untersuchungen<sup>[16]</sup>.

Das Kalottenmodell in Abbildung 2 verdeutlicht ein interessantes Merkmal von **3**: Die Struktur weist acht verzerrt hexago-

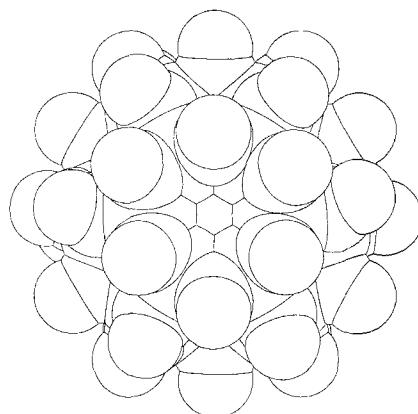


Abb. 2. Kalottenmodell von **3** zur Verdeutlichung von einer der acht kelchförmigen Vertiefungen.

nale, kelchförmige Vertiefungen auf, die aus aufeinanderfolgenden, konzentrischen Ringen aus Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Nickelatomen bestehen und von je einem Nickelatom des inneren Würfels geschlossen werden. Zur Zeit untersuchen wir neben der Möglichkeit, sterisch wenig anspruchsvolle Moleküle in diese kelchförmigen Vertiefungen einzulagern, auch die Verwendung von **3** als molekulare Vorstufe für die Herstellung der unbekannten Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{C}_6$ .

### Experimentelles

Eine Lösung von  $[\text{PPh}_3\text{Me}]_6\cdot\mathbf{2}$  (350 mg, 0.067 mmol) in Acetonitril (20 mL) wurde 15 min unter CO gerührt und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (20 mL) gelöst, 10 min unter CO gerührt und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene braune Rückstand wurde mit Acetonitril extrahiert und filtriert. Die Fällung durch Überschichten mit Diisopropylether (40 mL) ergab schwarze Kristalle von  $[\text{PPh}_3\text{Me}]_6[\text{Ni}_{32}\text{C}_6(\text{CO})_{36}] \cdot 4\text{MeCN}$  (210 mg, 0.043 mmol). Das Salz ist löslich in Aceton, Acetonitril und Dimethylsulfoxid und unlöslich in THF, Alkoholen und unpolaren Lösungsmitteln ( $\nu_{\text{CO}}$  in MeCN bei  $1889 \text{ cm}^{-1}$ ). Elementaranalyse  $[\text{PPh}_3\text{Me}]_6[\text{Ni}_{32}\text{C}_6(\text{CO})_{36}] \cdot 4\text{MeCN}$ : ber. C 41.08, H 2.50, N 1.17; gef. C 40.86, H 2.41, N 1.14.

Eingegangen am 25. April 1996 [Z 9069]

**Stichworte:** Carbide · Carbonylkomplexe · Cluster · Nickelverbindungen

- [1] G. Longoni, M. C. Ipalucci in *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 91.
- [2] I. Dance, K. Fischer, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637.
- [3] L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037.
- [4] J. M. van Ruitenberg, D. A. van Leeuwen, L. J. de Jongh in *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*, Vol. 18 (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**, S. 277.
- [5] N. Rösch, G. Pacchioni in *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 5.
- [6] A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8091.
- [7] A. L. Bowman, G. P. Arnold, E. K. Storms, N. G. Neresov, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 3102.
- [8] A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, L. Resconi, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 181.
- [9] A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, L. Resconi, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5370.
- [10] A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, G. Piro, L. Resconi, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1402.
- [11] Kristallstrukturdaten von  $[\text{PPh}_3\text{Me}]_6[\text{Ni}_{32}\text{C}_6(\text{CO})_{36}] \cdot 4\text{MeCN}$ : triklin, Raumgruppe  $P\bar{T}$  (Nr. 2),  $a = 15.974(3)$ ,  $b = 17.474(3)$ ,  $c = 18.200(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 61.37(2)$ ,  $\beta = 69.31(2)$ ,  $\gamma = 72.35(2)^\circ$ ,  $V = 4115(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.93 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 37.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . Auf einem CAD4-Diffraktometer wurden 14 585 Reflexe mit  $3^\circ < \theta < 23^\circ$  bei Raumtemperatur gemessen. Der verwendete Kristall hatte die Abmessungen  $0.20 \times 0.15 \times 0.35 \text{ mm}$ . Die Daten wurden für Lorentz-Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert (empirische Absorption, Transmissionsfaktoren in dem Bereich 0.56–1.00). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SIR 89) gelöst und unter Verwendung von 10 639 unabhängigen Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$  verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Endgültiger  $R$ -Wert: 0.033 ( $R_w = 0.043$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-179-79 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos unter folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [12] G. Ertl in *Metal Clusters in Catalysis*, Vol. 29 (Hrsg.: B. C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 577.
- [13] Die Legierung  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  kristallisiert in einer Struktur mit der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  [7], die mit der Nr. 24 von Andreini „raumfüllender Kombination von Polyedern“ in Einklang steht [14, 15]. Die Struktur leitet sich aus der dreidimensionalen „Verschmelzung“ von gekappten  $\text{Cr}_{32}\text{C}_6$ -Oktaedern und  $\text{Cr}_{13}$ -zentrierten Kuboktaedern ab. Dieser Aufbau erzeugt gekappte Tetraeder, die von weiteren Chromatomen zentriert sind.
- [14] A. Andreini, *Mem. Soc. Ital. Sci.* **1907**, *14*, 75.
- [15] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**, S. 145.
- [16] N. Rösch, L. Ackermann, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3549.