

Au-S-Au-Winkel zwischen 86.7 und 93.1° ein. Eine vergleichbare Anordnung liegt im Komplexion $[S(AuPPh_3)_3]^{4-}$ (Au-S: 230.2–234.2 pm, Au-S-Au 82.9–95.0°)^[11] vor.

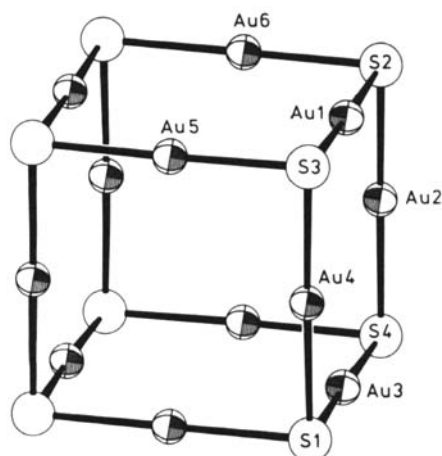


Abb. 1. Struktur des Thioaurats(I) $[Au_{12}S_8]^{4-}$ im Kristall von 1. Der Übersichtlichkeit halber wurden für die Darstellung der Au- und S-Atome je gleichgroße Kreise gewählt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Au-S 223.7(5)–234.6(5); Au-Au 317.9(1)–335.1(1), S-Au-S 177.8(2)–179.4(2), Au-S-Au 86.7(2)–93.1(2).

Die Au-Atome des Anions $[Au_{12}S_8]^{4-}$ sind clusterartig in Form eines nahezu idealen Kubooktaeders angeordnet. Die Au-Au-Abstände liegen zwischen 318 und 335 pm. Zwischen einzelnen Anionen treten keine Au-Au- oder Au-S-Kontakte auf. Im Unterschied zu 1 sind im analogen Thiocuprat $[Ph_4P]_4[Cu_{12}S_8]^{10-}$ die Cu-Atome in Richtung auf das Zentrum des Kubooktaeders verschoben. Dadurch ergeben sich kürzere Cu-Cu-Abstände und eine deutlichere Winkelung der Baugruppen S-Cu-S.

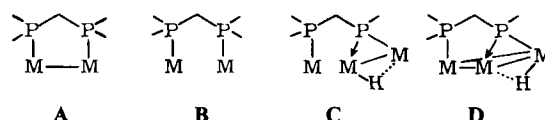
Eingegangen am 21. Mai,
ergänzt am 15. Juni 1984 [Z 842]

- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., System-Nr. 62: Gold, Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- [2] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246.
- [3] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L39.
- [4] G. Marbach, J. Strähle, unveröffentlicht.
- [5] J. W. Mitchell, *Photogr. Sci. Eng.* 25 (1981) 170.
- [6] S. H. Ehrlich, *Photogr. Sci. Eng.* 23 (1979) 348.
- [7] T. J. M. Smit, E. Venema, J. Wiersma, G. A. Wiegers, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 309.
- [8] *Arbeitsvorschrift*: 426 mg (1 mmol) Au_2S werden in überschüssiger wäßriger Na_2S -Lösung (ca. 0.4 M) unter Erwärmen auf 70–90°C gelöst. Nach Abfiltrieren des möglicherweise verbliebenen Rückstands wird die klare, gelbe Lösung mit einer Lösung von 315 mg (0.75 mmol) Ph_4AsCl in 40 mL H_2O versetzt. Es entsteht sofort ein hellgelber, kristalliner Niederschlag von 1, der abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute ist quantitativ.
- [9] 1 kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1428(2)$, $b = 2640(2)$, $c = 1300(2)$ pm, $\beta = 91.5(1)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.063$ für 1600 symmetrieunabhängige Reflexe (Enraf-Nonius, CAD4; $MoK\alpha$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50914, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311.
- [11] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 2777.

Eisencluster mit gekoppelten Phosphido-Phosphan-Brücken**

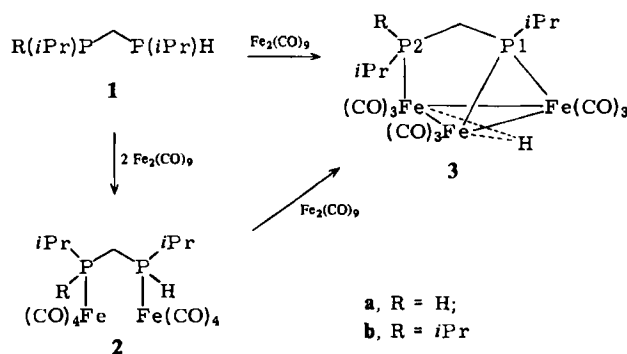
Von David J. Brauer, Sibbele Hietkamp, Herbert Sommer und Othmar Stelzer*

Ditertiäre Phosphane $R_2P-CH_2-PR_2$ können Metall-Metall-Bindungen unter Bildung eines M_2P_2C -Fünfrings $A^{[1]}$ spannungsfrei überbrücken. Mit den PH-funktionellen Liganden R_2P-CH_2-PRH und $RHP-CH_2-PRH$ sind bisher weder derartige Ringsysteme noch kettenförmige Komplexe $B^{[2]}$ bekannt. Beide Zweikernkomplexe sind für die Synthese ligandenstabilisierter Cluster von Interesse, da das Gerüst $H-P-CH_2-P$ ein drittes Metallatom durch Einschiebung zwischen P und H zu C binden kann. Der geringe Abstand der Metallatome in C begünstigt ihre weitere Verknüpfung zum Cluster D.



Die Phosphido-Phosphan-Gruppe $RR'P-CH_2-PR$ ($R' = R, H$) ist ein neuer μ_3 -Ligand für dreikernige Cluster $D^{[3]}$.

Die Cluster 3a und 3b (Typ D) (siehe Tabelle 1) entstehen spontan bei Umsetzung der Liganden 1a bzw. 1b^[4] mit $Fe_2(CO)_9$ im Molverhältnis 1:6. Als Zwischenprodukte lassen sich die orangefarbenen zweikernigen Metallkomplexe 2a und 2b (Typ B) isolieren^[5].



3a und 3b (intensiv violett) zeigen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (32.2 MHz, 85% H_3PO_4 ext.) vom Typ AB mit den für μ_2 -Phosphido- und $Fe-P(iPr)R$ -Gruppen ($R = H, iPr$) typischen Werten der chemischen Verschiebung und den für $P-C-P$ -Systeme charakteristischen Kopplungskonstanten: δP_2 3a: 37.8, 3b: 55.2; δP_1 3a: 201.2, 3b: 189.5. $^2J(PP)$ 3a: 86.5, 3b: 79.2 Hz. Die 1H -NMR-Signale für die Fe-gebundenen H-Atome bei $\delta = -19.3$ (3a) und -22.5 (3b) sind durch die Kopplung mit den Phosphoratomen 1 und 2 in Dubletts von Dubletts aufgespalten. $J(PH)$ 3a: 47.6, 8.9, 3b: 28.0, 17.5 Hz. Asymmetrie- und Pseudoasymmetrieffekte führen in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von 3a

* Prof. Dr. O. Stelzer, Prof. Dr. D. J. Brauer, Dr. S. Hietkamp, Dipl.-Chem. H. Sommer
FB 9, Anorganische Chemie, Universität – Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

** 8. Mitteilung über lineare Oligophosphaalkane. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 7. Mitteilung: H. Sommer, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, im Druck.

und **3b** zur Verdoppelung der Linienzahl für die Me-Gruppen der *i*Pr-Substituenten an P1 (Tabelle 1).

Tabelle 1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a** und **3b**, δ -Werte (20.0 MHz, CD_2Cl_2 , TMS int.). Kopplungskonstanten [Hz] in Klammern; (A) bezieht sich auf die an P2 gebundenen, (B) auf die an P1 gebundenen *i*Pr-Gruppen.

CH_3	CH	CH_2	CO
3a			
21.5 (A) (7.4)	27.6 (A)	40.5 (14.6,	210.2 (20.6, 1.7)
19.6 (A) (1)	(24.6, 8.5)	13.9)	209.4 (25.3, 2.2)
20.5 (B) (4.6)	26.7 (B)		216.9 (47.2, 14.1)
20.4 (B) (4.7)	(20.4, 17.6)		211.9 [a]
3b			
18.9 (A) (1)	28.7 (A)	24.6 (19.8,	214 [b]
18.6 (A) (1.8)	(13.5, 4.8)	11.3)	213 [b]
21.2 (B) (3.6)	37.9 (B)		
	(17.7, 12.0)		

[a] Verbreitertes Signal, Intensitätsverhältnis der Signale ca. 6:1:1:1. [b] Überlappung mehrerer Signale.

In Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen werden in den IR-Spektren von **2** und **3** keine Banden für CO-Brücken beobachtet^[6].

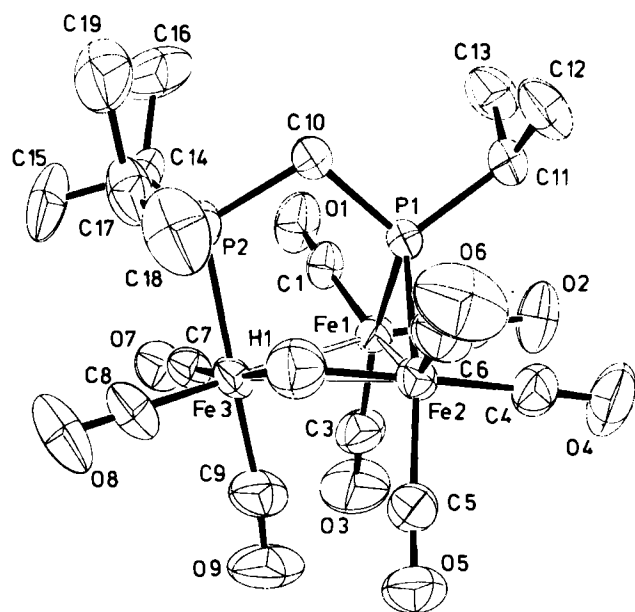


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe1-Fe2 2.6994(7), Fe1-Fe3 2.7300(7), Fe2-Fe3 2.7993(7), P1-Fe1 2.1779(8), P1-Fe2 2.194(1), P2-Fe3 2.293(1), H1-Fe2 1.70(5), H1-Fe3 1.59(5); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-C10-P2 107.0(2), Fe1-P1-Fe2 76.26(3), Fe2-H1-Fe3 117(3).

Die Kristallstrukturanalyse^[7] von **3b** bestätigt das Vorliegen des $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{C}$ -Skeletts. Die Eisenatome bilden ein Dreieck, dessen kürzeste Kante von der Phosphidogruppe $-\text{CH}_2(\text{iPr})\text{P}$ überbrückt ist. Durch die Wasserstoffbrücke zwischen den Eisenatomen 2 und 3 ist die Fe2-Fe3-Bindung aufgeweitet (Abb. 1). Das Fe-(H)-Fe-System ist als Zwei-Elektronen-Dreizentren-Bindung wie im isoelektronischen $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2$ ^[8] zu beschreiben.

Die Umsetzung der Zwischenprodukte **2** mit anderen Carbonylmetall-Verbindungen eröffnet die Möglichkeit, auch Heterometall-Cluster mit der als [2+3]-Elektronendonorfungierenden $\text{RR}'\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}$ -Brücke zu synthetisieren.

Eingegangen am 11. April 1984 [Z 798]

CAS-Registry-Nummern:

2a: 89869-55-6 / **2b**: 89869-60-3 / **3a**: 91239-46-2 / **3b**: 91239-47-3 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 15321-51-4.

- [1] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 99.
- [2] R. J. Puddephatt, M. A. Thomson, L. Manojlovic-Muir, A. A. Frew, M. P. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 805.
- [3] G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 161; H. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2322.
- [4] S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 7.30 g (20.1 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 100 mL *n*-Octan werden 0.69 g (3.35 mmol) **1b** gegeben und innerhalb von 20 min auf 65°C erhitzt. Die intensiv violette Reaktionsmischung wird abfiltriert und auf 0°C abgekühlt. Dabei fallen 1.2 g (57.3%) **3b** als kräftig violette Kristalle aus. **3b** wird aus Petroether (40/60) bei 0°C umkristallisiert.
- [6] IR (*n*-Hexan): **2a**: 2059, 2054, 1983, 1962, 1945, 1933; **2b**: 2056, 1989, 1967, 1956, 1943; **3a**: 2069, 2032, 2008, 1994, 1984, 1970, 1957; **3b**: 2068, 2051, 2022, 2009, 1988, 1976, 1962 cm^{-1} .
- [7] Monoklin, $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 8.858(3)$, $b = 16.391(6)$, $c = 18.526$ Å, $\beta = 104.22(2)^\circ$, $V = 2607.6$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.594$ g/cm³; $\text{MoK}\alpha$, 4037 unabhängige Reflexe, $R = 0.034$ für 3128 beobachtete Reflexe ($|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$) und 312 Parameter, $R_w = 0.041$ ($w = 1/\sigma^2(|F_o|)$). - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50842, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 878.

Genereller Zugang zu neuen Mangan(II)-Halbsandwich-Komplexen**

Von Frank H. Köhler*, Nikolaus Hebdanz, Ulf Thewalt, Basil Kanellakopulos und Reinhardt Klenze

Zahlreiche diamagnetische und auch einige paramagnetische^[1] Übergangsmetall-Verbindungen mit einem π -gebundenen aromatischen Liganden (Halbsandwich-Komplexe) können als funktionelle Gruppen Moleküle und Molekülfragmente stabilisieren. Obwohl Zwischenstufen „ CpMnCl “ durchlaufen worden sind^[2], waren bisher von Mangan(II) keine derartigen Halbsandwich-Verbindungen zu fassen^[3]. Wir berichten über Bildung und Eigenschaften von Verbindungen CpMnXL_2 und deren Dimere.

Bis(η -methylcyclopentadienyl)mangan **1** reagiert mit Mangan(II)-halogeniden zu den Verbindungen **2** (Schema 1), in denen der Tetrahydrofuran-(THF-)Ligand leicht durch Triethylphosphan ersetzt werden kann. Die so erhal-

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dipl.-Chem. N. Hebdanz,

Prof. Dr. U. Thewalt [†]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Prof. Dr. B. Kanellakopulos, Dr. R. Klenze

Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen

[†] Als Gast von der Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.