

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.

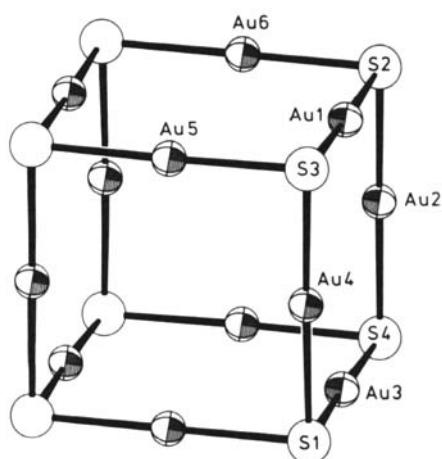


Abb. 1. Struktur des Thioaurats(I) $[Au_{12}S_8]^{4-}$ im Kristall von 1. Der Übersichtlichkeit halber wurden für die Darstellung der Au- und S-Atome je gleichgroße Kreise gewählt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Au-S 223.7(5)–234.6(5); Au-Au 317.9(1)–335.1(1), S-Au-S 177.8(2)–179.4(2), Au-S-Au 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 $[Ph_4P][Cu_{12}S_8]^{10-}$ 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.

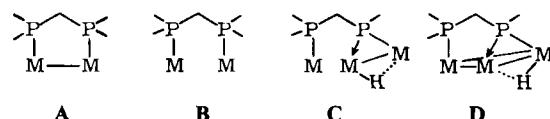
Eingegangen am 21. Mai,
ergänzt am 15. Juni 1984 [Z 842]

- [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) Au₂S werden in überschüssiger wässriger Na₂S-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) Ph₄AsCl in 40 mL H₂O 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 P2₁/n, $a = 1428(2)$, $b = 2640(2)$, $c = 1300(2)$ pm, $\beta = 91.5(1)$ °, $Z = 2$, $R = 0.063$ für 1600 symmetrieeinabhängige Reflexe (Enraf-Nonius, CAD4; MoK_α). 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**

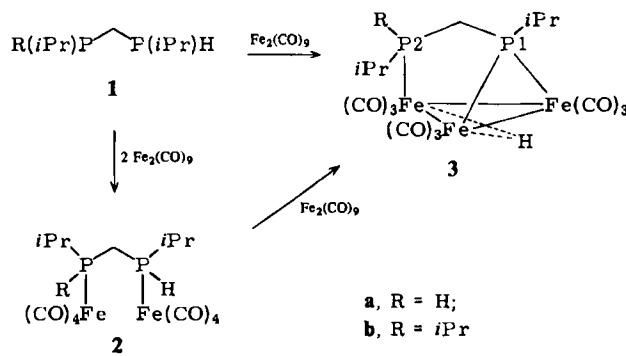
Von David J. Brauer, Sibbele Hietkamp, Herbert Sommer und Othmar Stelzer*

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 $RPH-CH_2-PRH$ 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-CH₂-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: δ_{P2} 3a: 37.8, 3b: 55.2; δ_{P1} 3a: 201.2, 3b: 189.5. $^2J(P,P)$ 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 *iPr*-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 *iPr*-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] Verbreiteres 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].

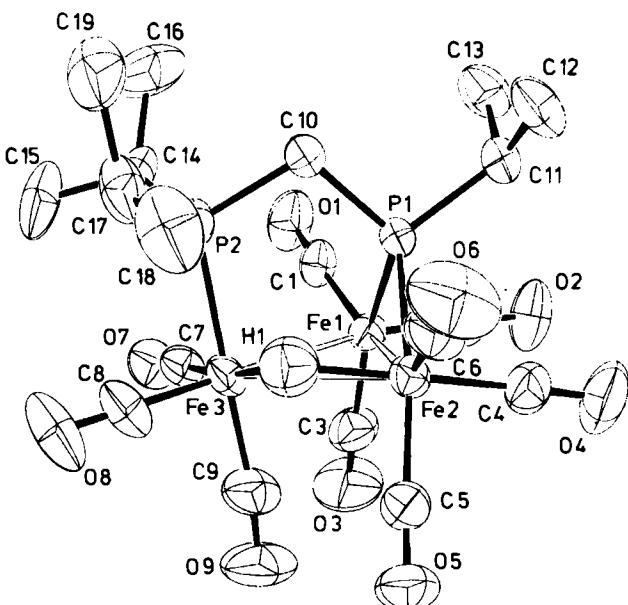


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Fe1-Fe2 2.6994(7), Fe1-Fe3 2.7300(7), Fe2-Fe3 2.7993(7), P1-Fe1 2.1779(8), P1-Fe2 2.194(1), P2-Fe3 2.293(1), H1-Fe2 1.70(5), H1-Fe3 1.59(5); Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-C10-P2 107.0(2), Fe1-P1-Fe2 76.26(3), Fe2-H1-Fe3 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 $-\text{CH}_2(i\text{Pr})\text{P}$ 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]-Elektronendonator fungierenden $\text{RR}'\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}$ -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) **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 Petrolether (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, $P2_1/c$, $a = 8.858(3)$, $b = 16.391(6)$, $c = 18.526 \text{ \AA}$, $\beta = 104.22(2)^\circ$, $V = 2607.6 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.594 \text{ g/cm}^3$; $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, 4037 unabhängige Reflexe, $R = 0.034$ für 3128 beobachtete Reflexe ($|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$) und 312 Parameter, $R_w = 0.041$ ($w = 1/\sigma^2(|F_0|)$). – 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 Hebendanz, Ulf Thewalt, Basil Kanellakopoulos 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_2 “ 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 erhaltenen

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dipl.-Chem. N. Hebendanz, Prof. Dr. U. Thewalt [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Prof. Dr. B. Kanellakopoulos, 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.