

Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 895; R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *Organometallics* 3 (1984) 1132; R. R. Ford, B.-L. Li, R. H. Neilson, R. J. Thoma, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1993.

- [12] **2b**, $F_p = 120^\circ\text{C}$ (Zers.); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{P1}) = 154.6$ ($^1J(\text{WP}) = 369.3$ Hz), $\delta(\text{P2}) = -8.8$ ($^2J(\text{PP}) = 106.8$ Hz); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{C1}) = 105.02$ (dd, $^1J(\text{P2-C}) = 89.3$, $^1J(\text{P1-C}) = 5.6$ Hz); IR (C_6H_6 , cm^{-1}): 2002, 1972, 1945, 1927, 1854; Kristallstrukturdaten: monoklin, $C2/c$; $a = 47.950(14)$, $b = 14.246(6)$, $c = 16.508(6)$ Å; $\beta = 104.99(3)^\circ$; $V = 10892.8$ Å 3 , $\rho_{\text{ver}} = 1.232$ g cm $^{-3}$ für $Z = 8$, $F(000) = 4128$, $T = 22^\circ\text{C}$. 11583 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur, 5726 beobachtete Reflexe mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ ($(\theta - 2\theta)$ -Scan, $\Delta\omega = 1.0 + 0.35 \tan \theta$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.648$, $+h$, $+k$, $\pm l$); Lösung durch Patterson-Methoden, $R = 0.057$, $R_w = 0.050$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (anisotrop, Phenylring C8-C13 und *t*Bu-Gruppe C111 isotrop, H konstant, 449 Parameter in zwei Blöcken, SHELX 76); $\Delta\rho_{\text{max}}(\text{final}) = +1.79/-1.63$ e/Å 3 . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51740, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] Bildung eines cyclischen 1-Phospha-4-metallabutadien-Liganden am Tricarbonylisenfragment durch metallzentrierte Verknüpfung von Alkinen und Phosphandiyl-Liganden: [5].

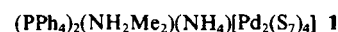
[Pd $_2$ S $_{28}$] $^{4-}$: Über einen 30gliedrigen Käfig mit einem eingefangenen Kation**

Von Achim Müller*, Klaus Schmitz, Erich Krickemeyer, Michael Penk und Hartmut Bögge

Frau Professor Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus Polysulfid-Ionen und Metall-Ionen können aufseherregende Metall-Schwefel-Heterocyclen und -Cluster entstehen^[1], da einerseits Polysulfid-Liganden ein variationsreiches Koordinationsverhalten zeigen und andererseits abhängig vom Metall-Zentrum die verschiedenartigen Verknüpfungen möglich sind.

Wir konnten nun durch Umsetzen von Palladiumacetylacetonat in Acetonitril/Dimethylformamid mit einer ethanolischen Ammoniumpolysulfidlösung in Gegenwart der Kationen PPh_4^+ und NH_2Me_2^+ orangerote Kristalle von **1** erhalten und die Verbindung elementaranalytisch, spektroskopisch^[2], magnetochemisch^[2] sowie durch vollständige Kristallstrukturanalyse^[3] charakterisieren^[4].



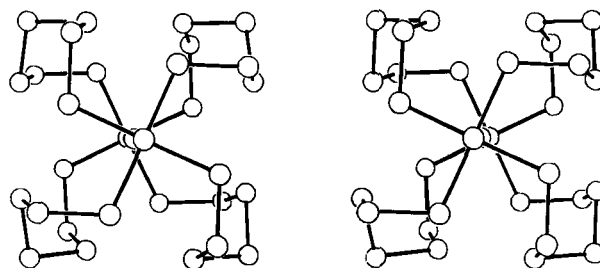
Das Anion von **1**, das etwa D_4 -Symmetrie aufweist, hat eine ungewöhnliche Käfigstruktur (Abb. 1). Der Käfig entsteht durch die Verknüpfung von zwei Pd-Atomen (oder zwei PdS $_4$ -Ebenen, die etwa ein quadratisches Antiprisma bilden) mit vier Polysulfid-Ketten. Alternativ kann es aufgebaut aus zwei etwa senkrecht zueinander angeordneten Tetradecathia-8,16-dipallada-cyclohexadecanen mit gemeinsamen Pd-Atomen formuliert werden. Die Koordination der Pd-Atome entspricht der für Pd II -d 8 erwarteten.

Da der Pd-Pd-Abstand 630.0(1) pm beträgt und die übernächsten Schwefelatom-Nachbarn der Pd-Atome etwa in den PdS $_4$ -Ebenen liegen, weist der Käfig einen (relativ) großen Hohlraum auf. In dessen Zentrum befindet sich ein NH_2Me_2^+ -Ion, das sicherlich zur Stabilisierung des Käfig-Systems beiträgt. Das Anion in **1** kann daher auch als „Kationen-Anionen-Komplex“ $[\text{Pd}_2(\text{NH}_4)(\text{S}_7)_4]^{3-}$ beschrieben werden. Die vier äquivalenten S_7^{2-} -Liganden sind so angeordnet, daß die Schwefelatome abwechselnd kleine (373.3–

[*] Prof. Dr. A. Müller, K. Schmitz, E. Krickemeyer, M. Penk, Dr. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Der Firma Degussa danken wir für eine Edelmetall-Spende.

A



B

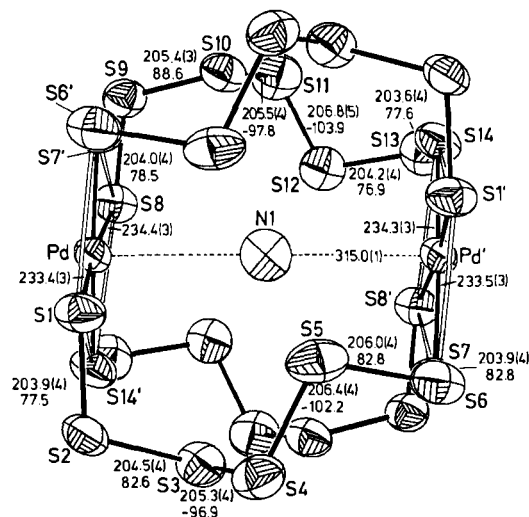


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. A) Stereobild mit Blick entlang der Pd-Pd-Achse; B) Blickrichtung entlang der kristallographischen C_2 -Achse mit Bindungslängen [pm] und ausgewählten Torsionswinkeln [°]: Bindungswinkel [°]: S1-Pd-S' (anderer Ring) und S8-Pd-S' (anderer Ring) 89.5(1)–90.4(1), S1-Pd-S8 174.4(1), S7'-Pd-S14' 177.9(1), alle Pd-S-S 112.5(1)–113.3(2), alle S-S-S 105.6(2)–108.2(2); PdS $_4$ -Ebenen in B gesondert gekennzeichnet (S1-S14'-S8-S7' und S1'-S7-S8'-S14).

408.0 pm) und große Abstände (453.3–492.1 pm) zum Käfigzentrum haben. Der Pd-N-Abstand ist 315.0(1) pm. Die Käfige sind bemerkenswerterweise parallel zur Flächendiagonalen $\vec{a} + \vec{c}$ übereinandergestapelt mit einem Pd-Pd-Abstand von (nur) 741.8 pm und den NH_2Me_2^+ -Ionen in den Zwischenräumen.

Eingegangen am 10. Februar 1986 [Z 1664]

[1] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30, im Druck; M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 743.

[2] IR (Festkörper/CsI-Preßling): 482 (w), 453 (w) ($\nu(\text{SS})$), 315 (w) cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{PdS})$); Raman (Festkörper/ $\lambda_e = 647.1$ nm): 488 (s), 462 (m), 435 (w), 419 (m) ($\nu(\text{SS})$), 292 (s) cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{PdS})$); (aufgeführt sind lediglich charakteristische Banden unterhalb 500 cm^{-1}); UV/VIS (Festkörper/Reflexion/Cellulose): 475 (sh), 375 nm; **1** ist diamagnetisch (ohne Korrektur).

[3] $C2/c$, $a = 2094.9(10)$, $b = 1469.6(6)$, $c = 2586.9(12)$ pm, $\beta = 109.89(3)^\circ$; $V = 7489.1 \cdot 10^6$ pm 3 ; $Z = 4$; $R = 0.075$ für 5775 unabhängige Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$); Syntex P2 $_1$ -Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51798, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] Schwarzes $[\text{NEt}_4][\text{Pd}(\text{S}_4)_2]$ konnte ebenfalls synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.