

- [1] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220.  
[2] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.  
[3] W. Uhl, K.-W. Klinkhammer, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 279.  
[4] Z. H. Aiube, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 217; C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827; N. H. Butrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stamper, A. C. Sullivan, *ibid.* **1986**, 969.  
[5] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 324.  
[6] Anorganische Ga<sup>1</sup>-Derivate: Lehrbücher der Anorganischen Chemie; Zusammenstellungen in [2] und [11]; W. Frank, W. Höhne, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1; M. Tacke, H. Kreikenkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35. – Komplexe aus Arenen und Ga<sup>1</sup>: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893; P. Paetzold, *ibid.* **1991**, *103*, 559 bzw. **1991**, *30*, 544.  
[7] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2087.  
[8] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139.  
[9] Es wurden fünf Diffraktometerdatensätze von **2** mit verschiedenen Kristallen und bei unterschiedlichen Bedingungen gesammelt. Sie ergaben alle die tetraedrische Ga<sub>4</sub>-Struktur mit annähernd den in Abbildung 1 genannten Ga-Ga-Abständen; sie zeigten aber deutlich unterschiedliche Fehlordnungen, besonders im Bereich der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen, die zum Teil nicht vollständig zu lokalisieren waren. Das vorläufig bei weitem beste Strukturmodell ist in Abbildung 1 gezeigt und im folgenden beschrieben: [Ga<sub>4</sub>{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup> · Cyclopentan; Diffraktometer CAD-4; Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, –60 °C; Programme VAXSDP und SHELXTL; orthorhombisch, *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>*2*<sub>1</sub>; *a* = 1361.6(3), *b* = 1694.2(4), *c* = 3061.5(6) pm; *V* = 7062.3 Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; Kristallaabbmessungen 0.2 × 0.2 × 0.3 mm; 0-2θ-Scan; 4021 Meßwerte mit *F* > 6σ(*F*); 553 Parameter; *R* = 0.087. Das Molekül ist über eine PseudospiegelEbene in *x* = *x* = 0.25 fehlgeordnet; während sich die C-, Si- und Ga-Atome für die stärker besetzte Position vollständig anisotrop verfeinern ließen, gelang das bei der zweiten Position nur für die freie Spitze des Tetraeders. Dies wurde zur Optimierung des Besetzungsfaktors genutzt (0.77 zu 0.23). Die Atomlagen im Bereich der nahezu gemeinsamen Basisfläche wurden für die weniger besetzte Position über die PseudospiegelEbene jeweils neu berechnet; sie ließen sich zum großen Teil nicht sinnvoll verfeinern und wurden daher starr in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen. Durch die Verwendung von Substituenten geringerer Symmetrie sollte es gelingen, die Fehlordnung der nahezu kugelförmigen Moleküle **2** im Kristall zu beseitigen. Wir versuchen daher gegenwärtig, entsprechende Derivate für eine exaktere Strukturbestimmung zu synthetisieren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56418, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[10] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; siehe auch E. P. Schram, N. Sudha, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 213.  
[11] W. Uhl, Z. *Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.  
[12] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173.

## [V(SNC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>] und [V(SNH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>–</sup>, homoleptische Vanadium(III)-Komplexe mit Schwefel-Stickstoff- Donorliganden, und [V(SNC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup>, der erste Thiolatovanadium(II)-Komplex\*\*

Von Gerald Henkel\*, Bernt Krebs und Wilfried Schmidt

In den erst vor wenigen Jahren entdeckten vanadiumabhängigen Nitrogenasen<sup>[1]</sup> ist das Metallatom über Schwefel- und vermutlich gleichzeitig auch über Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome gebunden<sup>[2]</sup>. Auf der Suche nach brauch-

baren Modellkomplexen für biologische Vanadiumzentren haben wir verschiedene Reaktionen von zwei- und dreiwertigem Vanadium mit bifunktionellen Chelatliganden untersucht. Über die Ergebnisse der Umsetzungen von VCl<sub>3</sub> mit Ethan-1,2-dithiolat haben wir<sup>[3]</sup> und andere<sup>[4]</sup> bereits vor einiger Zeit berichtet. Interessanterweise gelingt es aber nicht, die bei dieser Reaktion gebildete zweikernige Verbindung [V<sub>2</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> mit vier Thiolatbrücken mit zusätzlichem Thiolat zu einkernigen Trischelatkomplexen abzubauen. Wahrscheinlich ist dieser Abbau aus Ladungsgründen ungünstig. Ähnliche Argumente machen auch verständlich, warum bisher noch keine homoleptischen Thiolatkomplexe von zweiwertigem Vanadium beobachtet wurden.

Das Ladungsproblem läßt sich nun wirkungsvoll umgehen, wenn die bifunktionellen Liganden sowohl eine (geladene) Thiolatfunktion als auch ein formal ungeladenes Donoratom aufweisen<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und die Charakterisierung einkerniger homoleptischer Thiolatovanadiumkomplexe, die von zweizähnigen Liganden mit Schwefel- und Stickstoffdonorfunktionen stabilisiert werden.

Bei der Reaktion von VCl<sub>2</sub> · 4 MeOH<sup>[6]</sup> mit Natriumpyridin-2-thiolat in Acetonitril entsteht das Komplex-Anion **1**, das als Tetraphenylphosphoniumsalz **2** isoliert werden konnte. Setzt man VCl<sub>2</sub> · 4 MeOH dagegen unter gleichen Bedingungen mit Natriumanilin-2-thiolat um, so wird das Vanadiumatom oxidiert, und man erhält das Komplexanion **3** mit

[V(SNC <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>–</sup>	<b>1</b>	[Ph <sub>4</sub> P][V(SNC <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ]
[V(SNH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SNHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] <sup>–</sup>	<b>3</b>	[Ph <sub>3</sub> MeP][V(SNH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SNHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )]
[V(SNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>–</sup>	<b>5</b>	[V(SNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] · MeCN

Liganden in unterschiedlichen Protonierungszuständen. **3** wurde als Triphenylmethylphosphoniumsalz **4** kristallisiert. Der Neutralkomplex **5** bildet sich bei der Umsetzung von VCl<sub>3</sub> mit Chinolin-8-thiolat. Er fällt aus Acetonitril als Solvat **6** in Form rotgrüner Nadeln aus.

Verbindung **2** ist nach unserer Kenntnis der erste strukturell charakterisierte Thiolatovanadium(II)-Komplex (Abb. 1). Die Vanadiumatome sind von jeweils drei Schwefel- und drei Stickstoffatomen der Pyridin-2-thiolatliganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Einem Schwefelatom steht dabei immer ein Stickstoffatom eines benachbarten Liganden gegenüber, so daß sich eine *faciale* Anordnung der Donoratome gleicher Sorte ergibt. Die mittleren Metall-Ligand-Abstände berechnen sich zu 2.545 (V-S) und 2.113 Å (V-N). Die drei viergliedrigen Chelatringe sind im Rahmen der Standardfehler vollständig eben. Das Komplexsalz **2** kristallisiert dabei

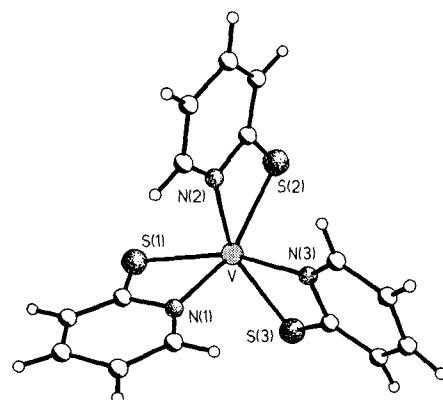


Abb. 1. Das Komplex-Anion [V(SNC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup> **1** in Kristallen von **2**.

[\*] Prof. Dr. G. Henkel

Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1

Prof. Dr. B. Krebs, Dr. W. Schmidt  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

aus Acetonitril chiral aus (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ). Es enthält zwei symmetrieunabhängige Komplex-Anionen **1**, die aber gegenseitig zur Deckung gebracht werden können<sup>[7]</sup>. Geringfügige Unterschiede in der Geometrie lassen sich dabei auf unterschiedliche Packungseffekte zurückführen. Die von uns untersuchte Probe enthielt die Komplex-Anionen in der  $\Delta$ -Konfiguration.

Im Komplex-Anion **3** (Abb. 2) sind drei Liganden gebunden, die in unterschiedlich protonierten Zuständen vorliegen. Während zwei Liganden eine Thiolatgruppe und eine neutrale Aminfunktion haben, ist bei dem dritten Liganden neben der Mercaptogruppe auch die Aminfunktion deprotoniert. Damit ist **4** die erste bekannte Verbindung, in der ne-

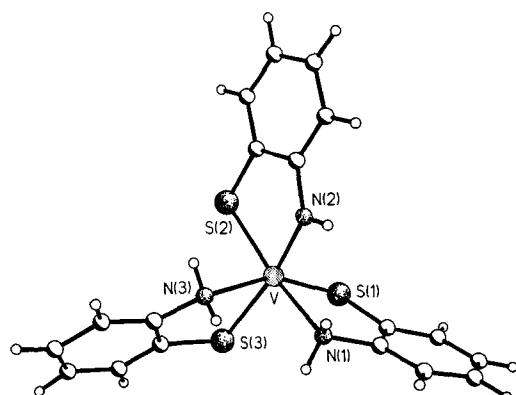


Abb. 2. Das Komplex-Anion  $[\text{V}(\text{SNH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{SNHC}_6\text{H}_4)]^-$  **3** in Kristallen von **4**.

ben einem neutralen Amin- ein geladener Amidligand am selben Metallzentrum gebunden ist. Die Koordination selbst ist verzerrt oktaedrisch mit *facialer* Anordnung der Donoratome gleicher Sorte. Dies führt wie in **1** dazu, daß die Thiolatgruppen der Liganden immer *trans*-ständig zu Amin- oder Amidgruppen benachbarter Liganden angeordnet sind. Die koordinierte Amidgruppe ist am vergleichsweise kurzen V-N-Abstand von 1.94 Å zu erkennen. Sie übt einen signifikanten *trans*-Effekt aus, denn das gegenüberliegende Schwefelatom (V-S 2.508 Å) ist um durchschnittlich 0.090 Å weiter vom Vanadiumatom entfernt als die anderen beiden Schwefelatome (V-S 2.418 Å). Die mittlere V-N<sub>Amin</sub>-Bindung ist 2.18 Å lang. Das Komplexsalz **4** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1$ <sup>[7]</sup> und, wie im Falle von **2**, auch hier mit zwei symmetrieunabhängigen Komplex-Anionen **3**. Diese verhalten sich nun aber zueinander wie Bild und Spiegelbild, so daß **4** im untersuchten Kristall als Racemat ( $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Isomere) vorliegt.

Kristalle von **6** haben Inversionszentren und sind aus einkernigen neutralen Trischelatkplexen **5** aufgebaut, die sich aber in bezug auf die Anordnung der Donoratome grundsätzlich von den verwandten Komplexen **1** und **3** unterscheiden<sup>[7]</sup>. Die Chinolin-8-thiolatliganden ordnen sich so an, daß eine verzerrt oktaedrische Koordination des Vanadiumatoms mit *meridionaler* Anordnung der Donoratome gleicher Art resultiert (Abb. 3). Im Kristall treten statistisch zwei Orientierungen der Moleküle auf, die sich durch eine 180°-Drehung um eine Achse, die durch die Mitte einer S···S-Kante des Oktaeders und durch das Zentralatatom geht, exakt zur Deckung bringen lassen. Die mittleren V-S- und V-N-Bindungslängen liegen mit 2.364 bzw. 2.18 Å im Erwartungsbereich.

Wir haben die Oxidationszustände des Vanadiumatoms in den Trischelatkplex-Anionen **1**, **3** und **5** auch auf direktem Wege durch magnetische Messungen bestimmt. Die er-

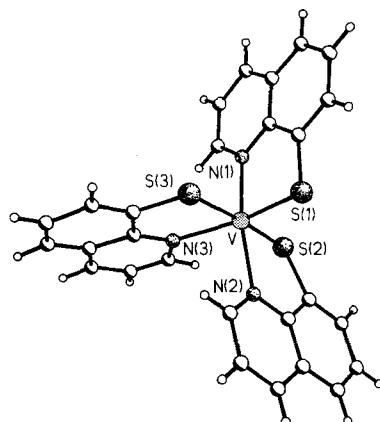


Abb. 3. Der neutrale Trischelatkplex  $[\text{V}(\text{SNC}_6\text{H}_6)_3]$  **5** in Kristallen von **6**.

mittelten Suszeptibilitäten sind im Temperaturbereich zwischen 90 und 296 K mit dem Curie-Gesetz in Einklang. Das experimentelle magnetische Moment für das Komplexsalz **2** ergibt sich zu  $\mu_{\text{exp}} = 3.73 \mu_B$ ; es weicht damit nur ganz geringfügig vom spin-only-Wert von zweiwertigem Vanadium ( $d^3$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 3.87 \mu_B$ ) ab. Erwartungsgemäß sind die beobachteten magnetischen Momente für die Verbindungen **4** und **6** mit  $\mu_{\text{exp}} = 2.85$  bzw.  $2.78 \mu_B$  etwas kleiner. Sie bestätigen die auf der Basis der Röntgenstrukturanalysen getroffenen Zuordnungen ( $\text{V}^{3+}$ ,  $d^2$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_B$ ) in überzeugender Weise.

#### Arbeitsvorschriften

**2:** Eine Lösung von 0.35 g (15 mmol) Natrium in 25 mL EtOH wird mit 1.66 g (15 mmol) Pyridin-2-thiol versetzt und bis zur Trockene eingekocht. Der Rückstand wird in 10 mL MeCN aufgenommen, die Suspension erneut vollständig eingedampft und anschließend mit 70 mL MeCN versetzt. Dann werden 1.25 g (5 mmol)  $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{MeOH}$  hinzugefügt, wobei spontan eine tief-violett gefärbte Lösung entsteht. Nach etwa 1 h Röhren wird von dem geringfügig entstandenen schwarzen Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wird mit 2.10 g (5 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PBr}$  versetzt und bei Raumtemperatur gehalten. Nach zwei Tagen bilden sich kompakte, tief dunkelrote Kristalle, die im Auflicht schwarz erscheinen.

**4:** 0.4 g (17 mmol) Natrium und 1.57 g (15 mmol) Anilin-2-thiol werden in 20 mL EtOH gelöst. Die Lösung wird anschließend vollständig eingedampft, der gelbe Rückstand mit 20 mL MeCN versetzt, die erhaltene Suspension erneut bis zur Trockene eingekocht und dann in 70 mL MeCN aufgenommen. Nach Zugabe von 1.25 g (5 mmol)  $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{MeOH}$  bildet sich sofort eine klare rote Lösung, die ca. 1 h lang gerührt und anschließend filtriert wird. Der abfiltrierte schwarze Niederschlag wird verworfen. Das Filtrat wird mit 1.79 g (5 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PBr}$  versetzt und bei +5 °C aufbewahrt. Im Laufe einer Woche bilden sich kompakte dunkelrote Kristalle.

**6:** 0.35 g (15 mmol) Natrium und 2.97 g (15 mmol) Chinolin-8-thiol werden in 25 mL EtOH gelöst. Nach dem Einengen bis zur Trockene wird der gelbe Rückstand in 50 mL MeCN aufgenommen. Nach Zugabe von 0.79 g (5 mmol)  $\text{VCl}_3$  schlägt die Farbe von gelb über rot nach grün um. Es wird noch ca. 1 h lang gerührt und von wenig schwarzem Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wird bei -20 °C aufbewahrt. Nach wenigen Tagen kristallisieren rotgrüne, feine Kristallnadeln aus.

Eingegangen am 2. Juni 1992 [Z 5381]

CAS-Registry-Nummern:  
2, 143306-07-4; 4, 143293-26-9; 6, 143293-28-1.

- [1] a) R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature* **1986**, 322, 388; b) B. J. Hales, E. E. Case, J. E. Morningstar, M. F. Dzeda, L. A. Mauterer, *Biochemistry* **1986**, 25, 7251.
- [2] a) C. D. Garner, I. M. Arber, I. Harvey, S. S. Hasnain, R. R. Eady, B. E. Smith, E. de Boer, R. Wever, *Polyhedron* **1989**, 8, 1649; b) J. M. Arber, B. R. Dobson, R. R. Eady, S. S. Hasnain, C. D. Garner, T. Matsushita, M. Nomuras, B. E. Smith, *Biochem. J.* **1989**, 258, 733; c) G. N. George, C. L. Coyle, B. J. Hales, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4057.
- [3] D. Szemies, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 885; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1176.
- [4] a) J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3179; b) R. W. Wiggin, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1313.
- [5] W. Schmidt, G. Henkel, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* **1990**, 28, 1-9.
- [6] H. J. Seifert, T. Auel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 360, 50.

[7] Kristallstrukturanalysen: Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 140 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinst-Quadrat-Verfeinerung. 2: C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>V,  $M = 720.77$ , triklin, Raumgruppe P1,  $a = 9.678(3)$ ,  $b = 13.304(5)$ ,  $c = 13.836(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88.84(3)$ ,  $\beta = 89.06(3)$ ,  $\gamma = 85.19(3)^\circ$ ,  $V = 1775 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.349 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.53 \text{ mm}^{-1}$ , Kristalldimensionen  $0.25 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}$ ,  $\omega$ -2θ-Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ , 5593 unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0503$  (0.0376) für 3663 beobachtete Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ), 859 Variable (2 Blöcke), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet und fixiert, isotrope Temperaturfaktoren der H-Atome gruppenweise verfeinert, ein Skalierungsfaktor. 4: C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>V,  $M = 699.77$ , monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>,  $a = 11.252(4)$ ,  $b = 21.345(6)$ ,  $c = 14.308(15) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.91(2)^\circ$ ,  $V = 3424 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.358 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.55 \text{ mm}^{-1}$ , Kristalldimensionen  $0.20 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$ ,  $\omega$ -2θ-Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ , 4280 unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0540$  (0.0448) für 1932 beobachtete Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ), 412 Variable (2 Blöcke), V-, S- und P-anisotrop, N- und C-isotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet und fixiert, ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert, ein Skalierungsfaktor. 6: C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>V,  $M = 572.62$ , monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 10.407(4)$ ,  $b = 15.663(5)$ ,  $c = 16.115(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.91(3)^\circ$ ,  $V = 2588 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.470 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.65 \text{ mm}^{-1}$ , Kristalldimensionen  $0.30 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}^3$ ,  $\omega$ -2θ-Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ , 5690 unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0775$  (0.0711) für 2265 beobachtete Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ), 363 Variable, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet und fixiert ( $U_H = 0.04 \text{ \AA}^{-2}$ ), ein Skalierungsfaktor. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinlegungsnummer CSD-56467, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Neuartige Metallthiolate: [Co<sub>2</sub>(SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, der erste Komplex mit flächenverknüpften MS<sub>4</sub>-Tetraedern\*\*

Von Gerald Henkel\* und Stefan Weißgräber

Übergangsmetallkomplexe mit Thiolatliganden sind eine sehr gut untersuchte Verbindungsklasse. Sie sind wichtige Modellkomplexe bei der Erforschung biologischer Metall-Schwert-Zentren<sup>[1]</sup>, aber auch geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese gemischter Sulfido-Thiolato-Cluster<sup>[2]</sup>.

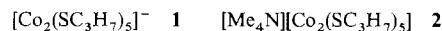
Ein gemeinsames Merkmal von reinen Thiolatkomplexen mit zweiwertigen Zentralatomen und Liganden ohne großen Raumbedarf ist die Koordinationszahl vier, wobei das Zentralatom häufig tetraedrisch, manchmal aber auch quadratisch-planar umgeben ist. Den letztgenannten Koordinationstyp bilden in der Regel Komplexe mit d<sup>8</sup>-konfigurierten Zentralatomen<sup>[3]</sup>, wobei die einkernigen quadratisch-planaren Anionen [Cr(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup><sup>[4]</sup> und [Fe(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> Ausnahmen sind<sup>[5]</sup>. Beiden ist gemeinsam, daß sie bifunktionelle 1,2-Dithiolatliganden enthalten.

Zu den Thiolaten mit tetraedrischer Metallkoordination gehören neben einkernigen Komplexen des Typs [M(SR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> auch zwei- und vierkernige Verbindungen der allgemeinen Formel [M<sub>2</sub>(SR)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> bzw. [M<sub>4</sub>(SR)<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>. Bei den zweikernigen Komplexen sind die MS<sub>4</sub>-Tetraeder über gemeinsame Kanten, bei den vierkernigen über gemeinsame Ecken verknüpft. Verbindungen mit davon abweichenden Verknüpfungsmustern waren bisher nicht bekannt, denn auch die einzigen dreikernigen Thiolate mit tetraedrischer

Koordination, nämlich [Hg<sub>3</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup><sup>[6]</sup> und [Hg<sub>2</sub>(SCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup><sup>[7]</sup>, sind entweder nur aus kanten- oder aus ecken- und kantenverknüpften MS<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut. Wir berichten hier über einen homoleptischen Thiolatocobalt(II)-Komplex, der als erste chemische Verbindung zwei MS<sub>4</sub>-Tetraeder enthält, die eine gemeinsame Fläche haben.

Bei der Umsetzung von Cobalt(II)-nitrat mit Natriumpropan-2-thiolat in Methanol/DMF konnte nach Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid ein schwarzes Produkt isoliert werden, dessen analytische Daten zunächst auf ein Komplexsalz der Zusammensetzung [Me<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>(SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>10</sub>] mit adamantanartig aufgebautem Komplex-Anion hindeuteten. Die für Komplexe dieses Typs ungewöhnliche schwarze Färbung ließ jedoch schon bald begründete Zweifel an dieser Annahme auftreten.

Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> ist unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen vielmehr überraschend die neuartige zweikernige Verbindung **1** (Abb. 1 links) entstanden, die sich in bezug auf den Bindungszustand der Liganden grundsätzlich von anderen Metallthiolaten unterscheidet.



In Kristallen von **2** liegen diskrete Komplex-Anionen **1** (idealisierte Symmetrie C<sub>3</sub>) und Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Kationen (idealisierte Symmetrie T<sub>d</sub>) vor. Der Abstand zwischen den Cobaltatomen im zweikernigen Komplex ist mit 2.491(1) Å bemerkenswert kurz und resultiert aus der ungewöhnlichen Anordnung der fünf Thiolat-Schwefelatome, die gemeinsam die Ecken einer trigonalen Bipyramide besetzen und die beiden Zentralatome dabei gleichzeitig tetraedrisch umgeben (Abb. 1 rechts). Die Cobaltatome befinden sich damit in den

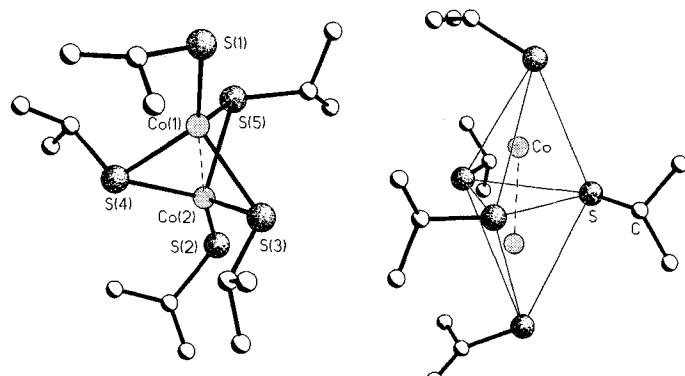


Abb. 1. Links: Struktur des Komplex-Anions **1** im Tetramethylammoniumsalz **2** (ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Co(1)-Co(2) 2.491(1), Co(1)-S(1) 2.210(2), Co(1)-S(3) 2.343(2), Co(1)-S(4) 2.268(2), Co(1)-S(5) 2.293(2), Co(2)-S(2) 2.209(2), Co(2)-S(3) 2.346(2), Co(2)-S(4) 2.289(2), Co(2)-S(5) 2.303(2); S(1)-Co(1)-S(3) 123.4(1), S(1)-Co(1)-S(4) 128.5(1), S(1)-Co(1)-S(5) 115.1(1), S(3)-Co(1)-S(4) 92.9(1), S(3)-Co(1)-S(5) 93.1(1), S(4)-Co(1)-S(5) 95.7(1), S(2)-Co(2)-S(3) 123.1(1), S(2)-Co(2)-S(4) 129.6(1), S(2)-Co(2)-S(5) 115.5(1), S(3)-Co(2)-S(4) 92.3(1), S(3)-Co(2)-S(5) 92.7(1), S(4)-Co(2)-S(5) 94.8(1). Rechts: Das metallzentrierte bitetrahedrische Co<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Gerüst in **1**.

Zentren zweier Schwefeltetraeder, die mit der Ebene S3-S4-S5 eine gemeinsame Fläche haben. Die drei Brückenliganden ordnen sich bezüglich ihrer Isopropylreste schaufelradförmig, d.h. symmetrisch im Sinne einer lokalen dreizähligen Achse, an. Im Kristall findet man zwei unterschiedliche Orientierungen der Komplex-Anionen, die sich durch

[\*] Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. S. Weißgräber  
Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität  
Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.