Zur Reaktion von Ni₈-Clustern mit Natriumamalgam.

Die Kristallstrukturen von {[Ni₈Hg(PPh)₆(PPh₃)₄] · [Ni₈(PPh)₆(PPh₃)₄]} und [Ni₈S₆(PPh₃)₈]

Reaction of Ni₈-Clusters with Sodium Amalgam.

The Crystal Structures of {[Ni₈Hg(PPh)₆(PPh₃)₄] · [Ni₈(PPh)₆(PPh₃)₄]} and [Ni₈S₆(PPh₃)₈]

Dieter Fenske* und Jörg Magull

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **45b**, 121–126 (1990); eingegangen am 11. August 1989

Synthesis, X-Ray Crystal Structures of Ni–Hg- and Ni-Clusters, Cubic Ni-Clusters

[Ni₈Cl₄(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] (**1**) reacts with sodium amalgam to form [Ni₉(PPh)₆(PPh₃)₄] (**2**) and {[Ni₈Hg(PPh)₆(PPh₃)₄] · [Ni₈(PPh)₆(PPh₃)₄]} (**3**). **3** has been characterized by X-ray crystal structure analysis. It contains two distorted cubic Ni₈-clusters. All faces of the cubes are occupied by μ₄-PPh ligands. At one of the cubes one nickel atom is bonded to an external mercury atom. [Ni₈Cl₂S₆(PPh₃)₆] (**4**) reacts with sodium amalgam to form [Ni₈S₆(PPh₃)₈] (**5**). In this symmetrical structure all nickel atoms are bonded to three S ligands and to one PPh₃.

Einleitung

Bei Umsetzungen von [NiCl₂(PPh₃)₂] mit PhP(SiMe₃)₂ bzw. S(SiMe₃)₂ können Clusterverbindungen wie [Ni₈Cl₄(PPh)₆(PPh₃)₄] (**1**) [1] bzw. [Ni₃S₂Cl₂(PPh₃)₄] [2], [Ni₆S₄Cl₄(PPh₃)₆], [Ni₆S₄(SH)₄(PPh₃)₆] [3] und [Ni₈Cl₂S₆(PPh₃)₆] (**4**) [4] isoliert werden [5]. Im kubischen Ni₈-Cluster **1** sind vier Ni-Atome verzerrt tetraedrisch von jeweils drei PPh- und einem PPh₃-Liganden koordiniert. Dagegen sind vier weitere Ni-Atome an drei PPh- und einen Cl[–]-Liganden gebunden. Eine ähnliche Situation beobachtet man auch in **4**, wo sechs Ni jeweils von drei S^{2–}- und einem PPh₃-Liganden, bzw. zwei Ni von drei S^{2–}- und einem Cl[–]-Liganden koordiniert werden. Diese Cl[–]-Liganden können in **1** und **4** durch Reaktion mit Na/Hg abgelöst werden. Als Folge davon entstehen bei **1** vier bzw. bei **4** zwei Koordinationslücken (□) an den Nickelatomen, die durch die sterische Abschirmung der Phenylgruppen stabilisiert werden. Beispielsweise erhält man aus **1** und Na/Hg den Cluster [Ni₈□₄(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄], in dessen Koordinationslücken lineare Moleküle wie z. B. CO koordiniert werden können [6]. Führt man dagegen die Reduktion von **1** mit Na/Hg in Gegenwart von NiCl₂ durch, entsteht der Komplex [Ni₈□₃Ni(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] (**2**), in dem eine der Lücken mit einem Nickelatom besetzt ist [6].

Bei diesen Umsetzungen fanden wir Hinweise dafür, daß auch noch andere Clusterkomplexe gebildet werden können. Wir haben nun versucht, die Strukturen dieser Verbindungen aufzuklären. Dazu wurden die Reaktion von **1** bzw. **4** mit Na/Hg und NiCl₂ untersucht.

Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **1** mit Natriumamalgam und NiCl₂ in THF erhält man ein Gemisch von zwei Clusterverbindungen:

[Ni₈□₃Ni(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] **2** und
[Ni₈□₃Hg(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] · [Ni₈□₄(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] **3**. Über die Darstellung und Kristallstruktur von **2** haben wir bereits früher berichtet [6]. Allerdings gelang es uns seinerzeit nicht, die Struktur von **3** aufzuklären. **3** ist in THF sehr gut löslich und läßt sich so von **2** abtrennen.

Überschichtet man die grüne Lösung von **3** in THF mit Hexan, so bilden sich nach wenigen Tagen schwarze, sechseckige, säulenförmige Kristalle von **3**.

Dagegen führt die Reaktion von **4** mit Natriumamalgam und NiCl₂ (in THF) nicht zur Anlage-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Fenske.

rung von einem Metallatom, sondern zur Bildung des luftstabilen Clusters [Ni₈(μ₄-S)₆(PPh₃)₈] **5**. Überschichtet man das Reaktionsfiltrat mit Hexan, so bilden sich nach wenigen Tagen schwarze, würfelförmige Kristalle. Zur Klärung der strukturellen Verhältnisse in **3** und **5** fertigten wir Kristallstrukturanalysen an [10].

Tab. I gibt die kristallographischen Daten von **3** und **5** wieder. Tab. II enthält die Atomkoordinaten und U_{eq}-Werte. In Tab. III werden die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Das Resultat der Kristallstrukturanalyse zeigt, daß **3** aus den Clusterkomplexen [Ni₈□₃Hg(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] (**3a**) und [Ni₈□₄(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] (**3b**) besteht, die im Verhältnis 1:1 auskristallisieren. Abb. 1 gibt die Struktur des Heterometallclusters **3a** wieder, der ebenso wie **3b** aus einem verzerrten Ni₈-Kubus besteht, wobei jede Ni₄-Fläche von dem P-Atom eines μ₄-PPh-Liganden überbrückt wird. In dem Ni₈Hg-Cluster kann man drei unterschiedlich koordinierte Nickelatome unterscheiden:

1. Tetraedrisch koordinierte Nickelatome, wie Ni(11), Ni(12), die an drei PPh- und einen PPh₃-

Liganden gebunden sind und somit 18 Valenzelektronen haben.

Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** (ohne Phenylgruppen).

	3	5
Formel	C ₂₁₆ H ₁₈₀ HgNi ₁₆ P ₂₀	C ₁₄₄ H ₁₂₀ Ni ₈ P ₈ S ₆
Raumgruppe	P31c	Pn3
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Meßtemperatur [K]	210	190
Gitterkonstanten [pm] (°)	<i>a</i> = 2229,7(20) <i>b</i> = 2229,7(20) <i>c</i> = 2862,9(22) <i>a</i> = 90 <i>β</i> = 90 <i>γ</i> = 120	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 19,019(12) <i>a</i> = <i>β</i> = <i>γ</i> = 90
Zellvolumen [Å ³]	12326,1	6880,58
D _{ber} [g/cm ³]	1,22	1,33
Datensammlung	4-Kreisdiffraktometer Stoe, Stadi IV, Mo(K _α)-Strahlung, Graphitmonochromator, θ-Scan	
Meßbereich (°)	3–56	3–58
Zahl der gemessenen Reflexe	19676	6222
Für die Verfeinerung		
benutzt (<i>I</i> < 3σ(<i>I</i>))	9733	2001
Absorptionskorrektur		ψ-Scan
(MoK _α) [cm ⁻¹]	18,13	12,45
Atomfaktoren	neutrale Atome	
Verfeinerung	Ni, Hg, P, C anisotrop H isotrop	Ni, S, P, C anisotrop H isotrop
<i>R</i>	0,05	0,074
<i>R_w</i>	0,05	0,09
Verwendete Programme	SHELX 76, SHELXS 86	

Tab. I. Kristallographische Daten von **3** und **5**.

Tab. II. Atomkoordinaten und U_{eq}-Werte von **3** und **5**.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq}	Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq}
3									
Hg 1	0,00000(0)	0,00000(0)	0,64825(3)	0,0560(2)	Ni 21	0,30951(5)	0,57346(5)	0,40878(4)	0,0288(3)
Ni 11	0,00000(0)	0,00000(0)	0,89766(0)	0,0265(3)	Ni 22	0,33330(0)	0,66670(0)	0,34915(6)	0,0282(4)
Ni 12	0,08982(5)	0,10707(5)	0,78702(4)	0,0262(3)	Ni 23	0,22251(5)	0,58432(5)	0,45912(4)	0,0295(3)
Ni 13	−0,01485(5)	0,07446(5)	0,83771(4)	0,0270(3)	Ni 24	0,33330(0)	0,66670(0)	0,49973(7)	0,0317(4)
Ni 14	0,00000(0)	0,00000(0)	0,74084(6)	0,0269(4)	P 5	0,2301(1)	0,5901(1)	0,38095(7)	0,0294(6)
P 1	−0,0159(1)	0,0835(1)	0,76378(7)	0,0272(5)	P 6	0,33330(0)	0,66670(0)	0,2717(2)	0,038(1)
P 2	0,1766(1)	0,2066(1)	0,76220(8)	0,0310(6)	P 7	0,1199(1)	0,5035(1)	0,48286(8)	0,0365(6)
P 3	0,0831(1)	0,1000(1)	0,86656(7)	0,0276(5)	P 8	0,3070(2)	0,5637(1)	0,48382(7)	0,0310(6)
P 4	0,00000(0)	0,00000(0)	0,9751(1)	0,0294(7)	C 511	0,1570(4)	0,5351(4)	0,3446(3)	0,034(2)
C 111	−0,0235(4)	0,1513(4)	0,7337(3)	0,032(2)	C 512	0,1082(6)	0,5531(6)	0,3335(4)	0,056(4)
C 112	−0,0532(5)	0,1428(5)	0,6892(3)	0,040(3)	C 513	0,0531(7)	0,5101(7)	0,3046(6)	0,078(5)
C 113	−0,0590(6)	0,1961(6)	0,6697(3)	0,051(4)	C 514	0,0476(8)	0,4501(8)	0,2869(6)	0,094(6)
C 114	−0,0348(6)	0,2576(5)	0,6921(4)	0,050(3)	C 515	0,0959(8)	0,4328(7)	0,2972(6)	0,082(5)
C 115	−0,0045(5)	0,2671(5)	0,7354(4)	0,048(3)	C 516	0,1504(6)	0,4752(5)	0,3275(4)	0,058(4)
C 116	0,0004(5)	0,2141(5)	0,7573(3)	0,039(3)	C 611	0,2869(6)	0,5823(6)	0,2428(3)	0,048(3)
C 211	0,2606(4)	0,2324(4)	0,7902(3)	0,034(2)	C 612	0,2397(8)	0,5658(8)	0,2070(5)	0,085(6)
C 212	0,2768(5)	0,1810(5)	0,7994(3)	0,042(3)	C 613	0,2066(9)	0,5011(9)	0,1887(6)	0,100(7)
C 213	0,3371(5)	0,1969(6)	0,8241(4)	0,052(3)	C 614	0,2207(9)	0,4535(9)	0,2008(6)	0,090(6)
C 214	0,3814(5)	0,2630(6)	0,8395(4)	0,055(4)	C 615	0,2696(9)	0,4671(7)	0,2357(5)	0,079(5)
C 215	0,3671(5)	0,3137(6)	0,8296(4)	0,060(4)	C 616	0,3009(7)	0,5308(6)	0,2573(4)	0,065(4)
C 216	0,3068(5)	0,2995(5)	0,8044(4)	0,050(3)	C 711	0,1137(5)	0,4726(5)	0,5439(4)	0,047(3)
C 221	0,1720(4)	0,2860(4)	0,7702(3)	0,037(3)	C 712	0,1354(7)	0,5230(7)	0,5780(4)	0,068(4)
C 222	0,1870(6)	0,3344(6)	0,7354(4)	0,054(4)	C 713	0,1288(8)	0,5034(9)	0,6245(5)	0,089(6)
C 223	0,1862(7)	0,3938(7)	0,7437(5)	0,068(5)	C 714	0,1038(8)	0,4354(9)	0,6363(5)	0,086(6)
C 224	0,1733(7)	0,4087(6)	0,7889(5)	0,074(5)	C 715	0,0846(9)	0,3873(8)	0,6026(5)	0,083(6)
C 225	0,1580(7)	0,3602(7)	0,8253(5)	0,072(5)	C 716	0,0885(7)	0,4055(6)	0,5568(4)	0,062(4)
C 226	0,1569(6)	0,2989(6)	0,8155(4)	0,054(4)	C 721	0,0484(5)	0,5233(5)	0,4816(4)	0,046(3)
C 231	0,1956(5)	0,2098(4)	0,6992(3)	0,036(2)	C 722	0,0511(6)	0,5711(6)	0,4486(5)	0,060(4)
C 232	0,1396(5)	0,1881(5)	0,6689(3)	0,045(3)	C 723	−0,0036(7)	0,5829(7)	0,4455(6)	0,073(5)
C 233	0,1489(7)	0,1887(6)	0,6202(3)	0,058(4)	C 724	−0,0603(7)	0,5483(8)	0,4755(7)	0,090(7)
C 234	0,2134(7)	0,2078(6)	0,6031(3)	0,056(4)	C 725	−0,0626(7)	0,5033(9)	0,5085(6)	0,086(6)
C 235	0,2695(7)	0,2277(7)	0,6329(4)	0,065(4)	C 726	−0,0095(6)	0,4899(8)	0,5116(5)	0,076(5)
C 236	0,2599(5)	0,2290(5)	0,6813(3)	0,049(3)	C 731	0,0833(5)	0,4235(5)	0,4487(3)	0,043(3)
C 311	0,1401(4)	0,1716(4)	0,9043(3)	0,032(2)	C 732	0,1221(7)	0,3909(6)	0,4433(4)	0,063(4)
C 312	0,2086(5)	0,1910(5)	0,9091(3)	0,046(3)	C 733	0,099(1)	0,3309(7)	0,4198(5)	0,085(6)
C 313	0,2517(6)	0,2431(7)	0,9383(4)	0,072(4)	C 734	0,037(1)	0,3012(8)	0,3995(6)	0,110(8)
C 314	0,2209(8)	0,2784(7)	0,9642(5)	0,084(5)	C 735	−0,003(1)	0,336(1)	0,3997(7)	0,128(8)
C 315	0,1559(7)	0,2604(6)	0,9588(4)	0,070(5)	C 736	0,0209(7)	0,3947(8)	0,4255(6)	0,092(6)
C 316	0,1135(6)	0,2067(5)	0,9294(3)	0,048(3)	C 811	0,2889(9)	0,4941(5)	0,5253(3)	0,083(3)
C 411	0,0751(5)	0,0024(5)	1,0032(3)	0,034(3)	C 812	0,279(1)	0,4302(6)	0,5107(4)	0,056(3)
C 412	0,1407(5)	0,0511(6)	0,9881(4)	0,054(3)	C 813	0,264(1)	0,3792(7)	0,5435(5)	0,083(5)
C 413	0,1992(6)	0,0560(7)	1,0080(4)	0,059(4)	C 814	0,261(1)	0,3899(7)	0,5896(5)	0,077(5)
C 414	0,1921(6)	0,0095(7)	1,0441(4)	0,063(4)	C 815	0,272(2)	0,4518(8)	0,6038(4)	0,076(5)
C 415	0,1273(6)	−0,0391(6)	1,0596(4)	0,059(4)	C 816	0,284(1)	0,5048(6)	0,5720(3)	0,053(4)
C 416	0,0671(5)	−0,0431(5)	1,0399(3)	0,045(3)					
5									
Ni 1	0,32109(5)	0,32109(5)	0,32109(5)	0,0245(2)					
Ni 2	0,17926(5)	0,32074(5)	0,32074(5)	0,0251(2)					
S 1	0,3807(1)	0,25000(0)	0,25000(0)	0,0259(6)					
P 1	0,3900(1)	0,3900(1)	0,3900(1)	0,0312(5)					
C 11	0,3503(5)	0,4711(5)	0,4242(5)	0,035(3)					
C 12	0,3050(5)	0,5082(5)	0,3821(5)	0,045(3)					
C 13	0,2746(6)	0,5695(6)	0,4042(7)	0,057(4)					
C 14	0,2872(6)	0,5932(6)	0,4721(7)	0,061(4)					
C 15	0,3311(6)	0,5576(6)	0,5144(6)	0,055(4)					
C 16	0,3630(5)	0,4965(5)	0,4922(5)	0,043(3)					
P 2	0,8895(1)	0,6105(1)	0,6105(1)	0,0293(5)					
C 21	0,8955(5)	0,5174(5)	0,6347(5)	0,043(3)					
C 22	0,9018(6)	0,4641(5)	0,5848(6)	0,053(4)					
C 23	0,9093(6)	0,3953(6)	0,6056(7)	0,062(4)					
C 24	0,9095(7)	0,3790(6)	0,6754(7)	0,067(5)					
C 25	0,9004(6)	0,4293(5)	0,7235(6)	0,055(4)					
C 26	0,8912(6)	0,4976(5)	0,7022(5)	0,050(3)					

3a	Hg1–Ni14	265,0(3)	Ni11–Ni13	252,4(1)	Ni12–Ni14	252,4(2)
	Ni12–Ni13	252,6(2)	Ni11–P4	221,5(3)	Ni12–P2	220,8(3)
	Ni12–P1	224,4(4)	Ni13–P1	212,5(3)	Ni14–P1	216,4(3)
	Ni11–P3	225,1(3)	Ni12–P3	228,1(3)	Ni13–P3	212,9(4)
	P–C	183,3(9)	C–C	139,3(10)		
	Hg1–Ni14–Ni12	120,7(1)	Ni14–Ni12–Ni13	81,3(1)		
	Ni12–Ni13–Ni12a	99,5(1)	Ni13–Ni12a–Ni14	81,6(1)		
	Ni12–Ni14–Ni12a	96,1(1)	Ni12–P1–Ni14	71,7(1)		
	Ni12–P1–Ni13	70,5(1)	Ni12a–P1–Ni13	70,04(11)		
	Ni14–P1–Ni12a	71,6(1)	Ni13–P1–Ni14	101,9(1)		
	Ni12–P1–Ni12a	117,7(1)	Ni11–P3–Ni13	70,2(1)		
	Ni12–P3–Ni13	69,7(1)	Ni12–P3–Ni13b	69,1(1)		
	Ni11–P3–Ni13b	70,1(1)	Ni13–P3–Ni13b	97,2(1)		
	Ni11–P3–Ni12	117,1(1)				
5a	Ni1–S1	222,1(2)	Ni1–P1	226,7(3)	Ni1–Ni2	269,4(2)
	Ni2–P2	226,7(9)	Ni1–S1	221,3(3)	P–C	183,7(9)
	Ni1–S1–Ni1'	118,7(3)	P1–Ni1–S1	114,1(1)		
	Ni1–Ni2–Ni1'	90,0(1)				

Tab. III. Wichtigste Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **3a** und **5**.

2. Ni(14), das an drei PPh-Liganden und Hg gebunden ist.

3. Ni-Atome (z. B. Ni(13)) mit 16 Valenzelektronen, die nur jeweils an drei μ_4 -PPh-Liganden gebunden sind.

Die Koordinationsverhältnisse in **3b** zeigen dagegen, daß hier nur zwei verschiedene Arten von Nickelatomen vorliegen:

1. Tetraedrisch koordinierte Nickelatome, die jeweils an drei μ_4 -PPh- und einen PPh₃-Liganden gebunden sind und damit 18 Valenzelektronen enthalten.

2. Vier dreifach von μ_4 -PPh-Liganden koordinierte Nickelatome, die eine Koordinationslücke enthalten und über 16 Valenzelektronen verfügen.

Unter Verwendung der üblichen Elektronenabzählregeln enthält **3b** 112 Valenzelektronen und damit 8 Elektronen weniger, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten würde [7]. Die Elektronenbilanz für den Ni₈Hg-Cluster in **3a** ist dagegen problematisch, da eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse schwierig ist. Mit 265 pm liegt der Ni–Hg-Abstand in dem Bereich, der für Übergangsmetall-Hg-Bindungen gefunden wurde [8].

Für strukturell aufgeklärte Verbindungen mit Ni–Hg-Bindungen findet man in der Literatur nur zwei Beispiele, [(Ph₃Ge)Hg–Ni(GePh₃)Cp]_x (Ni–Hg: 246,2 pm) und {[Ni₂(μ -MeCN)(MeCN)₄(dpe)]₂Hg}²⁺ (Ni–Hg: 265 pm) [9].

Abb. 2 zeigt, daß die Ursache für die Bindung des Hg-Atoms in eine der Koordinationslücken

des Clusters möglicherweise mit der perfekten sterischen Abschirmung des Hg-Atoms durch sechs Phenylgruppen der μ_4 -PPh- bzw. PPh₃-Liganden verstanden werden kann.

Andererseits ergibt die Packung der Cluster **3a** und **3b** im Kristall eine zusätzliche Stabilisierung. Die Ni₈Hg-Cluster ordnen sich linear entlang der *c*-Achse an. Dadurch wird das Hg-Atom eines Clusters auf der Lage 0,0,*z* von den Phenylgruppen des eigenen Clusters und von den Phenylgruppen

Abb. 2. Kalottenmodell der mit Hg besetzten Koordinationslücke in **3a**.

pen eines PPh₃-Liganden des benachbarten Ni₈Hg-Clusters (in 0,0,z+0,5) nach außen abgeschirmt. Zusätzlich ist die lineare Anordnung von Ni₈Hg-Clustern (**3a**) umgeben von Ni₈-Clustern (**3b**) auf den Lagen 1/3,2/3,z und 2/3,1/3,z+0,5.

Die Bindungsparameter von **3b** sind im Rahmen der Standardabweichungen identisch mit den entsprechenden Werten von **3a**.

Als Folge des starken Elektronendefizits findet man in beiden Clustern eine Verzerrung des Ni₈-Würfels auf Ni–Ni–Ni-Bindungswinkel von 80 bzw. 100°. Diese Verzerrung führt dazu, daß die Ni-Atome mit 16 Valenzelektronen bis auf 320 pm angenähert werden. Der unterschiedliche Bindungszustand der Ni-Atome äußert sich zudem in verschiedenen Abständen zu den μ₄-PPh-Liganden. Dabei sind die Ni–P-Bindungen der Ni-Atome mit 16 Valenzelektronen 5–8 pm kürzer, als die entsprechenden Ni–P-Abstände von Ni-Atomen mit 18 Valenzelektronen.

Nach der Kristallstrukturanalyse handelt es sich dagegen bei **5** um einen unverzerrten Ni₈-Cluster (Abb. 3).

Die Flächen des Ni₈-Würfels werden von μ₄-S-Liganden überbrückt, und jedes Ni-Atom ist verzerrt tetraedrisch an drei S²⁻- und an einen PPh₃-Liganden gebunden. In **3** haben die Koordina-

tionslücken einen Durchmesser von etwa 450 pm. Die bei der Reduktion von **4** mit Na/Hg gebildeten Lücken sind dagegen offenbar so groß, daß hier die Koordination von PPh₃-Liganden möglich wird, die als Folge von Nebenreaktionen in der Lösung vorliegen. In Übereinstimmung mit der 18-Elektronenregel enthält **5** 120 Valenzelektronen [7].

Dementsprechend ordnen sich die Bindungsabstände und Bindungswinkel in die Werte ein, die auch für andere Ni₈-Cluster, die der 18-Elektronenregel gehorchen, gefunden werden [1]. Bei **5** handelt es sich um eines der wenigen Beispiele für Ni₈-Cluster mit acht gleichen Liganden. L. Dahl *et al.* beschrieben einen ähnlichen Cluster: [Ni₈(CO)₈(PPh)₆] (**6**) [10]. Trotz des größeren sterischen Anspruchs der PPh₃-Liganden in **5** sind die Ni–Ni-Abstände jedoch nicht viel größer als in **6** (263,6(3)–268,1(3)) [9].

Experimenteller Teil

Darstellung von **3**

4,77 g (2,05 mmol) [Ni₈Cl₄(μ₄-PPh)₆(PPh₃)₄] (**1**) und 2,1 g NiCl₂ werden in 400 ml THF mit Na/Hg (Na: 0,95 g (41,5 mmol), Hg: 100 g) versetzt. Die Lösung verfärbt sich von dunkelgrün nach hellgrün. Nach einem Tag filtriert man vom unlöslichen Rückstand ab und überschichtet das Reaktionsfiltrat mit Heptan. Es bilden sich nach wenigen Tagen große sechseckige Kristalle von **3**.

Ausbeute: 20% (bezogen auf Ni).

C₂₁₆H₁₈₀HgNi₁₆P₂₀ (4533,6)

Ber. C 57,2 H 3,97 Ni 20,72,

Gef. C 56,8 H 4,01 Ni 21,01.

Darstellung von **5**

4,67 g (2 mmol) [Ni₈Cl₂S₆(PPh₃)₆] (**4**) und 10,6 g (40 mmol) NiCl₂ werden in 400 ml THF mit Na/Hg (Na: 1,88 g (82 mmol), Hg: 200 g) versetzt. Nach einem Tag wird die dunkelbraune Reaktionslösung abfiltriert. Kristalle von **5** erhält man durch Übersichten des Reaktionsfiltrats mit Heptan.

Ausbeute: 30% (bezogen auf Ni).

C₁₄₄H₁₂₀Ni₈P₈S₆ (2759,3)

Ber. C 62,6 H 4,35 Ni 17,03,

Gef. C 61,9 H 4,4 Ni 17,2.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Abb. 3. Molekülstruktur von **5** (ohne Phenylgruppen).

- [1] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei und F. Rogel, *Angew. Chem.* **96**, 160 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 160 (1984).
- [2] D. Fenske, H. Fleischer, H. Krautscheid und J. Magull, in Vorbereitung.
- [3] D. Fenske, H. Fleischer und J. Magull, in Vorbereitung.
- [4] D. Fenske, J. Hachgenei und J. Ohmer, *Angew. Chem.* **97**, 684 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 706 (1985).
- [5] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei und K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **100**, 1300 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1277 (1988).
- [6] D. Fenske, J. Hachgenei und F. Rogel, *Angew. Chem.* **96**, 959 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 982 (1984).
- [7] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5305 (1978).
- [8] R. B. King, *Polyhedron* **7**, 1813 (1988); S. R. Drake, K. Henrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin und J. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 928; P. A. W. Dean, in *Comprehensive Coordinated Chemistry*, Vol. 2, Chap. 11, Pergamon, Oxford (1987); A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7672 (1982); M. Fajardo, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis und P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 24; F. Cecconi, C. A. Ghilardi und S. Midollini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 349; W. Gäde und E. Weiss, *Angew. Chem.* **93**, 796 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 803 (1981); R. A. Jones, F. Mayor Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas und M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 126; J. Deutscher, S. Fadel und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **89**, 746 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 704 (1977); F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2257; H. W. Baird und L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **7**, 503 (1967).
- [9] L. N. Zakharov und Y. T. Struchkov, *Cryst. Struct. Comm.* **9**, 549 (1980); J. Gong, J. Huang, P. E. Fanwick und C. P. Kubiak, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [10] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5046 (1976).
- [11] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54137, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.