

- [122] A. Müller, U. Reinsch-Vogel, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* 94 (1982) 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 790.
 [123] M. Rakowski DuBois, R. C. Haltiwanger, D. J. Miller, G. Glatzmaier, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5245.
 [124] Diskussion von Te-S- und Te-Se-Ringen: R. J. Gillespie, W. Luk, E. Maharajh, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 892; [S₇TeCl₂]: J. Weiss, M. Pupp, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 3653.
 [125] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1809.

- [126] P. Bottcher, V. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 39.
 [127] a) F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C47; b) C. G. Marcel-lus, R. T. Oakley, A. W. Cordes, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1451; c) F. Cecconi, G. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) C22.
 [128] H. Köpf, R. Voigtländer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2731.
 [129] Ein Komplex mit Te₂²⁻-Liganden wurde kürzlich beschrieben: R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 433.

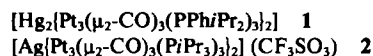
ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Ein neuer Sandwich-Komplex-Typ aus Ag¹ und [Pt₃(μ₂-CO)₃(PⁱPr₃)₃]²*

Von Alberto Albinati, Klaus-Hermann Dahmen, Antonio Togni und Luigi M. Venanzi*

Von Gold sind zahlreiche homo- und heteronucleare Cluster bekannt^[1], nicht jedoch von Silber^[2]. Briant et al.^[3] berichteten kürzlich über einen AuPt-Cluster, in dem [Au{P(c-C₆H₁₁)₃}]⁺ die Pt₃-Einheit [Pt₃(μ₂-CO)₃{P(c-C₆H₁₁)₃}] überdacht^[4]. Baugruppen vom Typ [Pt₃(CO)₃L₃] treten häufig bei Pt-Clustern auf^[5]. Sie bilden Sandwich-Komplexe mit Hg oder Hg₂, z. B. 1^[6]. Uns gelang nun die Synthese des Sandwich-Komplexes 2, in dem Ag⁺ zwei Pt₃-Einheiten verknüpft.



Luftstabile, dunkelrote, prismatische Kristalle von 2^[7] entstehen bei der Umsetzung von AgCF₃SO₃ mit [Pt₃(CO)₃(PⁱPr₃)₃] (Molverhältnis 1:1.2) in Dichlormethan in einer Ausbeute von 65%. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse besteht das Salz 2 aus diskreten Kationen und Anionen^[8]. In den Kationen (Abb. 1) sind die beiden Pt₃-Einheiten durch ein Ag⁺-Ion verknüpft, das auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt; die beiden Pt₃-

Gruppen sind folglich gestaffelt. Die antiprismatische Struktur ist verzerrt, da der Abstand von Ag zu zwei Pt-Atomen eines Dreiecks kürzer ist (2.828(2) Å) als zum dritten (2.853(2) Å). Eine ähnliche Verzerrung wurde im Hg₂Pt₆-Cluster 1 beobachtet^[6]. Innerhalb der beiden Pt₃-Gruppen sind die Abstände nicht gleich; zwei sind länger als im freien Pt₃-Cluster^[4] und in 1^[6]. Die CO-Liganden überbrücken je zwei Pt-Atome symmetrisch und sind leicht aus der Pt₃-Ebene zum Silber-Ion hingeneigt, während die Phosphanliganden weggeneigt sind. Der größte Abstand der O- und P-Atome von dieser Ebene beträgt 0.8 bzw. 0.9 Å.

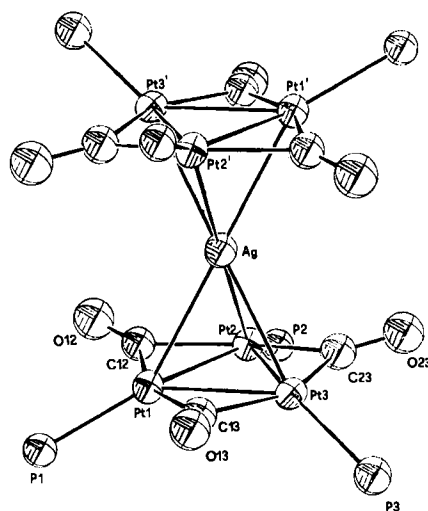


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Kations von 2 im Kristall [8]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag-Pt1 2.853(2), Ag-Pt2 2.825(2), Ag-Pt3 2.831(2), Pt1-Pt2 2.668(2), Pt1-Pt3 2.657(2), Pt2-Pt3 2.672(2), Mittelwert Pt-P 2.28(1), Mittelwert Pt-C 2.00(8); Pt1-Pt2-Pt3 59.68(5), Pt1-Pt3-Pt2 60.08(5), Pt2-Pt1-Pt3 60.24(5), Pt1-Ag-Pt2 56.05(3), Pt1-Ag-Pt3 55.74(3), Pt2-Ag-Pt3 56.38(3).

[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dipl.-Chem. K.-H. Dahmen
 Laboratorium für Anorganische Chemie der
 Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
 Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. A. Albinati, Dr. A. Togni
 Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Milano
 Viale Abruzzi 42, I-20131 Milano (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (K.-H. D. und L. M. V.) sowie vom MPI und CNR (Italien) (A. A. und A. T.) unterstützt.

Die ³¹P- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Daten sind mit dieser Struktur in Einklang, wenn man annimmt, daß die Pt₃-Ringe schnell rotieren. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten^[9] liegen im erwarteten Bereich^[10]. Das IR-Spektrum zeigt drei Banden im Carbonylbereich^[11].

Sandwich-Komplexe wie 2 können mit zahlreichen Phosphanen, z. B. PPh₂, erhalten werden, und Cluster vom Typ [Pt₃(CO)₃L₃] reagieren auch mit anderen Metall-Ionen, z. B. Cu⁺ und Cd²⁺, zu analogen Komplexen^[12].

Die Koordinationschemie der Pt₃-Cluster scheint erst am Anfang zu stehen.

Eingegangen am 29. April,
in veränderter Fassung am 7. Juni 1985 [Z 1281]

- [1] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 171, zit. Lit.
- [2] a) R. Uson, J. Fornies, M. Tomás, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2482; b) C. E. Briant, R. G. Smith, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 586; c) M. Fajardo, M. P. Gómez-Sal, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. C. S. McQueen, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) C25.
- [3] C. E. Briant, R. W. M. Wardle, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) C49.
- [4] A. Albinati, *Inorg. Chim. Acta* 22 (1977) L31.
- [5] F. R. Hartley in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982, S. 471.
- [6] A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7672.
- [7] Korrekte Elementaranalyse für C, H, Ag und Pt sowie korrektes Ag/P- und Ag/S-Verhältnis (Röntgen-Fluoreszenz).
- [8] 2: Monoklin, $P2_1/c$, $a = 13.277(4)$, $b = 25.413(5)$, $c = 12.712(3)$ Å, $\beta = 81.27(4)^\circ$, $V = 4239.5$ Å³, $Z = 2$. Philips-PW1100-Diffraktometer, M_{ox} , $2\theta \leq 37.0^\circ$, $\theta/2\theta$ -Scan ($0.04^\circ \text{ s}^{-1}$), konstante Scan-Breite von 1.20° . 2527 beobachtete Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$). Patterson- und Fourier-Methoden, anisotrope Temperaturfaktoren für Ag, Pt und P, isotrope für die übrigen Atome. Die CF_3SO_3^- -Ionen sind stark fehlgeordnet (ihr Beitrag wurde bei $R = 0.078$ nicht berücksichtigt); die Struktur des Kations wird davon kaum beeinflusst.
- [9] ^{19}F -NMR (84.66 MHz, CFCl_3 ext., $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -79.25$ (AgCF_3SO_3 ; $\delta = -78.8$). Die NMR-Spektren des Kations von 2 ähneln denen von $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3\text{L}_3]$ [A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* 48 (1981) 153], jedoch zeigen sie zusätzliche Aufspaltungen durch die Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, H_3PO_4 ext., $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, ca. 300 K): $\delta = 61$, $^1J(\text{PtP}) = 5100$, $^2J(\text{PtP}) = 316$, $^3J(^{107}\text{AgP}) = 36$, $^3J(^{109}\text{AgP}) = 42$, $^3J(\text{PP}) = 22.5$ Hz; $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.53 MHz, K_2PtCl_6 ext., $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -4776$, $^1J(\text{PtPt}) = 2136$, $^1J(^{107,109}\text{AgPt}) = 190$ Hz (br.).
- [10] a) A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, A. J. Welch, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) 103, zit. Lit.; b) M. Camalli, F. Caruso, S. Chaloupka, P. N. Kapoor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1603, zit. Lit.
- [11] In Nujol: $\nu = 1855$ (w), 1799 (vs), 1762 (m) cm^{-1} . Banden von CF_3SO_3^- (in KBr) werden bei $\nu = 1270$ (s), 1220 (m), 1145 (m) und 1030 (m) cm^{-1} beobachtet.
- [12] L. M. Venanzi, K. H. Dahmen, unveröffentlicht.

Neue mehrkernige HgCoRu- und HgCoFe-Sandwich-Komplexe. Synthese und Struktur von $[\text{Hg}(\text{RuCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9)_2]$ **

Von Pierre Braunstein*, Jacky Rosé, Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio Camellini

Der isoelektronische Charakter von Au^I und Hg^{II} erklärt die Strukturanalogie zwischen heteronuclearen Verbindungen mit diesen Ionen^[1]. Seit längerem ist bekannt, daß das $[\text{AuPR}_3]^+$ -Ion, isolobal mit H^+ , einen Übergangsmetall-dreiring überdecken kann; dies erschloß eine Vielzahl neuer Cluster^[2]. Das isolobale $[\text{HgX}]^+$ -Ion zeigt, wie kürzlich an den Beispielen mit $\text{X} = \text{Br}^{[3]}$ und $\text{X} = \text{Co}(\text{CO})_4^{[4]}$ gefunden wurde, ein ähnliches Verhalten wie $[\text{AuPR}_3]^+$. Wir

berichten nun über die Reaktion von Hg^{2+} mit den Clusteranionen $[\text{MCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$), bei der die neuartigen Sandwich-Komplexe 1 und 2^[5] entstehen. Schwarzgrüne, stabile Kristalle des $\text{Hg}(\text{RuCo}_3)_2$ -Clusters 2 bilden sich in 60% Ausbeute aus $[\text{K}[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]]$ und HgBr_2 (Molverhältnis 2:1) in CH_2Cl_2 . 2 bildet sich auch neben HgBr_2 - bei der Disproportionierung von $\text{BrHg}[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]$ (CH_2Cl_2 , 7 d, 5°C); dabei fällt 2 direkt in Form von Kristallen an, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind.

$[\text{Hg}[\text{MCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9)_2]$ 1, $\text{M} = \text{Fe}$; 2, $\text{M} = \text{Ru}$

Im Kristall des $\text{Hg}(\text{RuCo}_3)_2$ -Clusters 2 liegen - wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab - diskrete Moleküle mit C_i -Symmetrie vor^[6]. Die beiden RuCo_3 -Tetraeder werden durch ein Hg^{2+} -Ion verbunden (Abstand $\text{Hg} - \text{Co}_3$ -Ebene 2.382(1) Å). Die Struktur ist auch durch zwei trigonale Bipyramiden zu beschreiben, die über eine Spitze verknüpft sind. Hg^{2+} befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum, d.h. die beiden RuCo_3 -Einheiten sind gestaffelt angeordnet, und Hg^{2+} ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die CoHg -Abstände liegen zwischen 2.777(2) und 2.816(2) Å. Die anderen Metall-Metall-Abstände und die Anordnung der Carbonylliganden sind ähnlich wie in den pentanuclearen Clustern, in denen die Co_3 -Einheit von $[\text{CuPPh}_3]^+$, $[\text{AuPPh}_3]^+$ ^[7] oder $[\text{HgCo}(\text{CO})_4]^+$ ^[4] überdacht wird. Der Bau von 2 kann auch mit dem von $\text{Hg}(\text{Pt}_3)_2$ -Clustern verglichen werden^[8].

Für erste Untersuchungen zur Reaktivität verwendeten wir den $\text{Hg}(\text{FeCo}_3)_2$ -Cluster 1. Beim Erhitzen in Toluol fragmentiert er unter Spaltung von Metall-Metall-Bindungen zu Hg und $[(\eta^6\text{-toluol})\text{Co}_4(\text{CO})_9]^+$ sowie anderen, noch nicht identifizierten Verbindungen. Et_4NCl reagiert mit 1 in Dichlormethan unter „Herauslösen“ von Hg^{2+} ; dabei bildet sich $\text{Et}_4\text{N}[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^{10}$ und HgCl_2 .

$n\text{Bu}_4\text{N}[\text{FeCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]_2[\mu_3\text{-AuCo}(\text{CO})_4]_3$
 $[\text{RuCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]_2[\mu_3\text{-HgCo}(\text{CO})_4]_4$ 3

Beim Versuch, aus $n\text{Bu}_4\text{N}[\text{AuI}_2]^{11}$ und $[\text{K}[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]]$ (Tetrahydrofuran/ H_2O , 0°C , Molverhältnis 1:2) analoge Au-Komplexe zu synthetisieren, entsteht der FeCoAu -

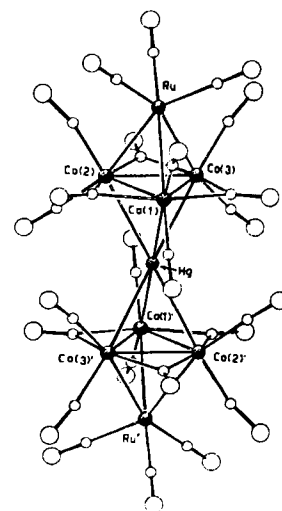


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: $\text{Hg-Co}(1)$ 2.816(2), $\text{Hg-Co}(2)$ 2.791(3), $\text{Hg-Co}(3)$ 2.777(2), $\text{Ru-Co}(1)$ 2.687(3), $\text{Ru-Co}(2)$ 2.681(3), $\text{Ru-Co}(3)$ 2.689(4), $\text{Co}(1)\text{-Co}(2)$ 2.522(2), $\text{Co}(1)\text{-Co}(3)$ 2.547(2), $\text{Co}(2)\text{-Co}(3)$ 2.520(2); $\text{Co}(1)\text{-Hg-Co}(2)$ 53.5(1), $\text{Co}(1)\text{-Hg-Co}(3)$ 54.2(1), $\text{Co}(2)\text{-Hg-Co}(3)$ 53.8(1), $\text{Co}(1)\text{-Ru-Co}(2)$ 56.0(1), $\text{Co}(1)\text{-Ru-Co}(3)$ 56.6(1), $\text{Co}(2)\text{-Ru-Co}(3)$ 56.0(1), $\text{Co}(2)\text{-Co}(1)\text{-Co}(3)$ 59.6(1), $\text{Co}(1)\text{-Co}(3)\text{-Co}(2)$ 59.7(1), $\text{Co}(1)\text{-Co}(2)\text{-Co}(3)$ 60.7.

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. J. Rosé
Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS,
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR
I-43 100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS und von der NATO (Grant 257/83, P. B. und A. T.) unterstützt.